

На правах рукописи

**Анимица Ирина Евгеньевна**

**Высокотемпературные протонные проводники на основе  
перовскитоподобных сложных оксидов со структурным  
разупорядочением кислородной подрешетки**

02.00.04-физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора

химических наук

Екатеринбург – 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный консультант: доктор химических наук,  
профессор  
Нейман Аркадий Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Курумчин Эдхем Хурьятбекович

доктор химических наук,  
профессор, член-корреспондент РАН  
Бамбуров Виталий Григорьевич

доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
Пономарева Валентина Георгиевна

Ведущая организация: Институт проблем химической физики  
РАН, г.Черноголовка

Защита состоится 8 декабря 2011 года в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского Федерального Университета имени первого Президента России Б.Н.Ельцина.

Автореферат разослан «        » ноября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент

Неудачина Л.К.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Интенсивный поиск твердых электролитов с протонной проводимостью продолжается на протяжении нескольких десятилетий, и это обусловлено в первую очередь высокой практической значимостью таких систем. Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств таких, как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и др. [1]. Многообразие известных в настоящее время твердых протонных проводников обычно классифицируют по рабочим температурам, выделяя низко-, средне- и высокотемпературные протонные проводники. Каждый класс, с точки зрения их практического использования, обладает рядом достоинств и преимуществ, но в то же время и специфическими недостатками, сдерживающими их успешную коммерциализацию. В этой связи, основная материаловедческая задача – синтез новых материалов с функциональными свойствами, остается актуальной.

Класс высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита  $ABO_3$ . В ВТПП водород не является составной частью химической формулы, его появление в структуре сложного оксида обеспечивается равновесием с  $H_2O/H_2$ -содержащей атмосферой и описывается в рамках квазихимического формализма, как процесс диссоциативного растворения паров воды/водорода. Поскольку наличие вакансий кислорода является основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, то величина протонной проводимости напрямую связана с дефектностью сложного оксида. Традиционными объектами исследования высокотемпературного протонного транспорта являются цераты и цирконаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта. Однако, кроме примесного типа разупорядочения, существуют и другие способы организации кислородного дефицита. Например – структурная разупорядоченность кислородной подрешетки. В таких соединениях присутствие координационно-ненасыщенных полиэдров может обеспечить возможность поглощения воды из газовой фазы и появление протонной проводимости. Поскольку число незанятых кристаллографических кислородных позиций может быть велико, то могут реализоваться значимые концентрации протонных носителей тока. В конце 90-х гг. была показана возможность протонного переноса для структуры криолита  $Sr_6Nb_2O_{11}$  [2] и браунмиллерита  $Ba_2In_2O_5$  [3], и на момент выполнения данной работы круг таких объектов оставался весьма немногочисленным. Однако этим не исчерпываются потенциальные возможности структурно-разупорядоченных соединений. Практический интерес могут представлять фазы, в состав которых входит 3d-элемент. Наличие высокого уровня кислородно-ионного и электронного в сочетании с протонным переносом открывает возможность использования их в качестве катодов и мембран.

В настоящей работе исследованы фазы, в которых кислородный дефицит меняется в достаточно широких пределах  $\text{ABO}_{2.5} - \text{ABO}_{2.75}$ , что позволило проследить корреляцию между степенью разупорядочения и величиной формирующейся протонной проводимости. Кроме того, возможно усложнение состава при создании многоподрешеточных структур, в том числе, при введении в В-подрешетку разноразмерных или разнозарядных элементов. Например, если в А-подрешетке находится ЩЗМ, то для фаз состава  $\text{A}_4\text{B}_2\text{B}'_2\text{O}_{11}$  суммарный заряд в В-подрешетке может быть получен, как сумма 3+4, 2+5 или 1+6. Такой выбор систем с одинаковым кислородным дефицитом позволил показать влияние энергии связи металл-кислород на подвижность протонов.

В связи с этим, комплексное изучение нового класса сложнооксидных протонных проводников со структурным разупорядочением подрешетки кислорода является актуальной задачей.

Работа проводилась в рамках тематики грантов: РФФИ (№ 99-03-32502, 02-03-32741, 04-03-96094-р2004урал, 05-03-32799, 07-08-00693); INTAS № 99-0636; Norwegian Research Council Grant № 111077/432; Министерства образования РФ № Е00-5.0-17; Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (государственные контракты № 02.740.11.0148 НОЦ и П186).

**Цель работы:** изучение протонного транспорта в перовскитоподобных сложных оксидах со структурным разупорядочением подрешетки кислорода, установление основных закономерностей формирования протонной проводимости и факторов, обеспечивающих значимый уровень электролитических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез сложных оксидов с перовскитоподобной структурой и их физико-химическая аттестация;
- установление форм протонсодержащих групп (оседлые формы протонов) и мест их предпочтительной локализации;
- изучение процессов гидратации и идентификация возможных фазовых переходов, сопровождающих их;
- исследование транспортных свойств в широкой области температур,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$  и определение  $T$ - $p\text{O}_2$ - $p\text{H}_2\text{O}$  областей доминирования каждого вида носителя тока, выяснение механизма формирования протонной проводимости;
- установление основных факторов, влияющих на концентрацию и подвижность протонов, выявление эффектов взаимодействия протонной и кислородной подсистем;
- определение возможности практического использования полученных соединений.

**Объектами исследования** являлись простые и двойные перовскиты  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}[\text{V}_\text{o}^\text{s}]_{1-3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ),  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ )\*,  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ),  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-k}\text{Zr}_k\text{O}_{5+k/2}$  ( $k=0, 0.67, 1$ ),  $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ \*,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ,  $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , ( $\text{M}=\text{Mn}^*, \text{Cu}$ ); браунмиллеритоподобные фазы составов  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5^*$ ,  $\text{Ba}_2\text{GaRO}_5$  ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{In}$ ), (\*синтез осуществлен впервые).

**Научная новизна** определяется тем, что впервые на основе комплексного физико-химического подхода изучен новый класс высокотемпературных протонных проводников – сложные оксиды со структурным разупорядочением подрешетки кислорода. В частности, в работе

- впервые доказана возможность реализации протонного переноса в фазах  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}[\text{V}_\text{o}^\text{s}]_{1-3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ),  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ),  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{In}_{2.66}\text{Zr}_{1.33}\text{O}_{10.66}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{GaRO}_5$  ( $\text{R}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{In}$ ). Проанализировано изменение парциальных проводимостей в зависимости от параметров внешней среды, состава твердых растворов и природы образующих их элементов. Выявлены факторы, обуславливающие униполярный протонный транспорт. Показано, что подвижность протонных носителей обусловлена взаимодействием кислородной и протонной подрешеток и определяется энергией связи  $\text{M}-\text{O}$ ;
- установлен качественный и количественный состав кислородно-водородных групп, формирующихся в процессе диссоциативного поглощения паров воды, выявлены основные факторы, обеспечивающие формирование протонных дефектов в структуре;
- впервые для данного класса сложнооксидных соединений обнаружена структурно-химическая трансформация, обусловленная процессом гидратации; изучена структура полученных фаз и ее эволюция при поглощении воды; с использованием методов рентгено- и нейтронографии определена структура гидратированного  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , определены места локализации протонов;
- определены коэффициенты химической диффузии воды ( $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) в  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  методом гравиметрии, проанализирована зависимость  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  от степени гидратации и температуры.

#### **Практическая значимость:**

- установленные закономерности влияния состава и структуры, внешних факторов (температура, состав газовой фазы) на транспортные свойства могут быть использованы для прогнозирования условий реализации значимых величин протонной проводимости в сложных оксидах;
- показана принципиальная возможность использования протонного проводника

$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве электролитической мембраны водородно-воздушного топливного элемента;

- показано, что керамика на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  является перспективным материалом для чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа;
- выявлена каталитическая активность фаз  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  в реакции глубокого окисления метана.

**Личный вклад автора** заключается в постановке цели и задач исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, интерпретации и обобщении полученных результатов. Экспериментальные работы выполнены автором совместно с к.х.н. Кочетовой Н.А., к.х.н. Догодаевой Е.Н. и дипломниками кафедры неорганической химии УрФУ под руководством автора. В работе использованы материалы, полученные лично автором в университете г.Осло (Норвегия). Ряд исследований выполнены совместно с сотрудниками УрО РАН и других учреждений: д.х.н. Денисовой Т.А., к.ф.-м.н. Журавлевым Н.А. (ПМР); к.ф.-м.н. Ворониным В.И. (нейтронографические исследования); к.х.н. Таракиной Н.В. (РЭМ исследования); к.х.н. Аксеновой Т.И. (ТД-спектроскопия). Большое влияние на формирование концепции настоящей работы оказал научный консультант д.х.н., проф. Нейман А.Я.

**Апробация работы:** Результаты настоящей работы представлены и обсуждены на Nordic Workshop on Materials for electrochemical energy conversion (2000, Geilo, Norway); 12<sup>th</sup>, 15<sup>th</sup>, 16<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (1999, Thessaloniki, Greece; 2005, Baden-Baden, Germany; 2007, Shanghai, China); 6<sup>th</sup>, 8<sup>th</sup> International symposium "Systems with fast ionic transport" (2001, Cracow; 2007, Vilnius, Lithuania); Всероссийской конференции «Кинетика электродных процессов и ионно-электронный транспорт в твердых электролитах» (2000, Екатеринбург); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (2000, 2004, 2008, Екатеринбург); 10<sup>th</sup>-12<sup>th</sup> International Conference on Solid State Protonic Conductors (2000, Montpellier, France; 2002, Guildford, UK; 2004, Uppsala, Sweden); Международной конференции «Общие вопросы химии» (2001, Пермь); XII, XIII, XIV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (2001, Нальчик; 2004, 2007, Екатеринбург); Международном симпозиуме "Фазовые превращения в твердых растворах и расплавах" (2001, Сочи); Международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (2002, Сочи); Втором семинаре СО РАН - УрО РАН (2002, Екатеринбург); VIII Всероссийском совещании "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (2002, Санкт-Петербург); 13<sup>th</sup> International Conference on Reactivity of Solids (2003, Kyoto, Japan); Всероссийской конференции "Керамика и композиционные материалы" (2004, Сыктывкар); Четвертой и Пятой Российских

конференциях «Физические проблемы водородной энергетики» (2007, 2009, Санкт-Петербург); Международной научной конференции «XVI Туполевские чтения» (2008, Казань); 8-ом, 9-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (2006, 2008, Черногоровка); 12<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry (2009, Munster, Germany).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в виде главы коллективной монографии, 26 статьях в отечественных и зарубежных журналах, из них 22 в журналах, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, более 60 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация содержит введение, семь глав, выводы и список литературы. Полный объем диссертации составляет 296 стр., включая 32 таблицы и 174 рисунка. Список литературы содержит 238 библиографических ссылок.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлены литературные данные по исследованию протонной проводимости в перовскитоподобных сложнооксидных соединениях. Проведен краткий обзор по высокотемпературным протонным проводникам на базе акцепторно-допированных перовскитов. Отмечено, что сведения о протонном переносе в структурно-разупорядоченных сложных оксидах не многочисленны.

**Во второй главе** подробно описаны экспериментальные методики.

Все исследуемые фазы были получены твердофазным методом из предварительно осушенных карбонатов и оксидов соответствующих металлов. Монокристалл  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  выращен методом холодного тигля (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург). Гидратированные образцы были получены медленным охлаждением ( $1^\circ/\text{мин}$ ) с  $1000^\circ\text{C}$  до  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  в атмосфере влажного воздуха/кислорода ( $p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$  атм). Количество поглощенной воды контролировалось методом термогравиметрии. Для данного режима обработки степень гидратации далее по тексту называется, как предельная. Для приготовления частично гидратированных составов осуществлялась закалка с определенных температур.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре Bruker Advance D8. Уточнение структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программ FullProf и GSAS. Рентгеноструктурный анализ монокристалла проведен при комнатной температуре на дифрактометре CAD-4 Enraf-Nonius (ИНХ СО РАН). Нейтронографические исследования проводили на исследовательском атомном



реакторе ИВВ-2М (г.Заречный Свердловской обл.) при использовании дифрактометра Д-7А с двойным монохроматором.

Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, для определения локального химического состава использовали приставку рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора JEOL JED-2300 (ИХТТ УрО РАН).

Химический состав образцов определяли эмиссионным спектральным анализом на спектрометре JY-38 и атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer M503.

Для измерения электрических характеристик образцы формировали в виде таблеток, температура и время спекания фаз подбирались индивидуально. Плотность полученной керамики составляла 90-99%. Измерения электропроводности проводили двух- и четырехконтактными методами с Pt-электродами в интервале температур 200-1000°C при варьировании парциального давления кислорода ( $p_{O_2}=0,21\div 10^{-25}$  атм) и паров воды ( $p_{H_2O}=3\cdot 10^{-5}\div 2\cdot 10^{-2}$  атм). Исследования общей проводимости проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 10Гц-1МГц с использованием анализатора Solartron-1260 или измерителя параметров импеданса ИПИ-3. Полученные результаты обрабатывались с помощью программы "EQUIVALENT CIRCUIT".

Значение парциального давления кислорода задавали и контролировали с помощью кислородного насоса и датчика, изготовленных из твердого электролита  $ZrO_2$  (10 мол%  $Y_2O_3$ ).

Влажная атмосфера ( $p_{H_2O}=0.02$  атм) достигалась путем циркуляции в измерительной системе газа (воздуха, очищенного от  $CO_2$ , кислорода или аргона) через насыщенный раствор бромида калия. Сухая атмосфера ( $p_{H_2O}=3\cdot 10^{-5}$  атм) – барботированием газа при последовательном пропускании через концентрированную серную кислоту и порошок пентаоксида фосфора. Промежуточные значения парциального давления паров воды задавали барботированием газа через насыщенные растворы солей с известными равновесными значениями  $p_{H_2O}$ , либо смешением различных объемов сухого и влажного газа с использованием газовых ротаметров. Значения  $p_{H_2O}$  фиксировали с помощью датчика влажности НН 3610 фирмы Honeywell.

Для определения величины кислородно-ионной проводимости на фоне высокой электронной исследования проводили методом Аржанникова (метод кислородопроницаемости) [4]. Числа переноса ионов были определены методом ЭДС при реализации кислородной или пароводяной концентрационных ячеек с разделенными газовыми пространствами.



Термогравиметрические (ТГ) исследования проводились в процессе нагрева-охлаждения на термоанализаторе TG STA 409 PC Luxx (Netzsch) (позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения), термовесах Pyris 1 TGA Perkin-Elmer и МК2 CI Electronics Ltd в атмосферах воздуха, кислорода, аргона различной влажности. Для анализа отходящих газов использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C Aëlos (Netzsch).

Термодесорбционная спектроскопия (ТДС) была выполнена на универсальной установке газовой выделения в комплекте с радиочастотным масс-спектрометром (Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан, г. Алматы).

Для определения коэффициентов химической диффузии воды регистрировали релаксационные зависимости массы при ступенчатом изменении  $\text{pH}_2\text{O}$ . Для расчета значений коэффициентов химической диффузии использовали формулы решений второго закона Фика [5].

ИК-спектры гидратированных фаз записывали на ИК - Фурье спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне частот от 500 до 5000  $\text{см}^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния света (КР) были получены на спектрометре Renishaw-1000 ( $\text{Ar}^+$ -лазер,  $\lambda=514.5$  нм).

Спектры протонного магнитного резонанса ЯМР  $^1\text{H}$  (ПМР) регистрировали на спектрометре ЯМР широких линий, созданном на основе спектрометра ЯМР высокого разрешения BS-487B "Tesla" (рабочая частота 85 МГц). Эксперименты проводили при температурах  $-150^\circ\text{C}$  и  $25^\circ\text{C}$ . Спектры ПМР анализировали с помощью программы оптимизации формы линии первых производных сигналов ПМР. Спектры электронного парамагнитного резонанса ЭПР регистрировали на спектрометре CMS 8400 в 3-см диапазоне при комнатной температуре (ИХТТ УрО РАН).

Исследование каталитической активности проводили для процесса глубокого окисления метана. Для испытаний отбиралась фракция гранулированного порошка исследуемой фазы 0.35-0.80 мм. Состав исходной смеси газов:  $\text{CH}_4$  -0.9%,  $\text{O}_2$  – 9%,  $\text{N}_2$  – 90.1%, скорость подачи смеси – 2.4 л/ч, время контакта – 0.75с (Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск).

Механические испытания исследуемых фаз на одноосное сжатие выполняли на испытательной машине Shimadzu AG-50kN-XD (скорость перемещения траверсы 0,1 мм/мин) при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

**В третьей главе** представлены результаты исследований кристаллической структуры образцов обезвоженных и гидратированных форм методами рентгеновской и нейтронной дифракции, локальной структуры методом КР-спектроскопии и морфологии поверхности порошков с помощью РЭМ.

Рентгенографически установлено, что составы  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ),  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ), полученные в сухом воздухе, имели структуру двойного

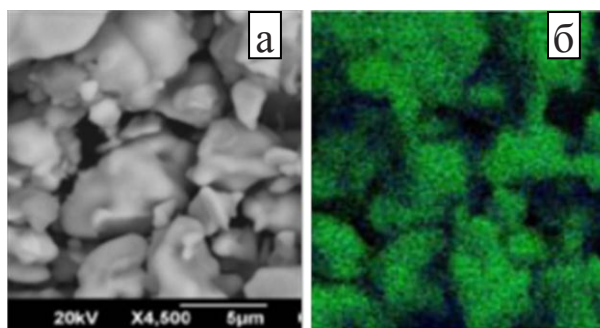


Рис.1. РЭМ изображения, полученные в отраженных электронах (а) для порошка  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ , а также рентгеновское точечное изображение (б) того же участка при наложении сигналов от отдельных элементов (Sr и Ta).

перовскита с кубической симметрией (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Катионный состав образцов из области гомогенности по данным рентгеновского микроанализа соответствовал зашихтованному  $\pm 1$  ат.%. На рис.1. в качестве примера показаны РЭМ изображения поверхности для порошка  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ .

В пределах областей гомогенности  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) и  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ) сохранялась общая зависимость увеличения параметра  $a$  с ростом содержания стронция/бария (рис.2).

Исследование структуры гидратированных  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ) показало, что для данных сложных оксидов, за исключением состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $y=0.33$ ), поглощение воды не приводит к перестройке структуры. Гидратированные фазы с близкими степенями гидратации (около 1 моль воды) характеризовались кубической симметрией и описывались пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ; объем элементарной ячейки незначительно увеличивается (на 0.1-0.3 % по сравнению с безводными оксидами).

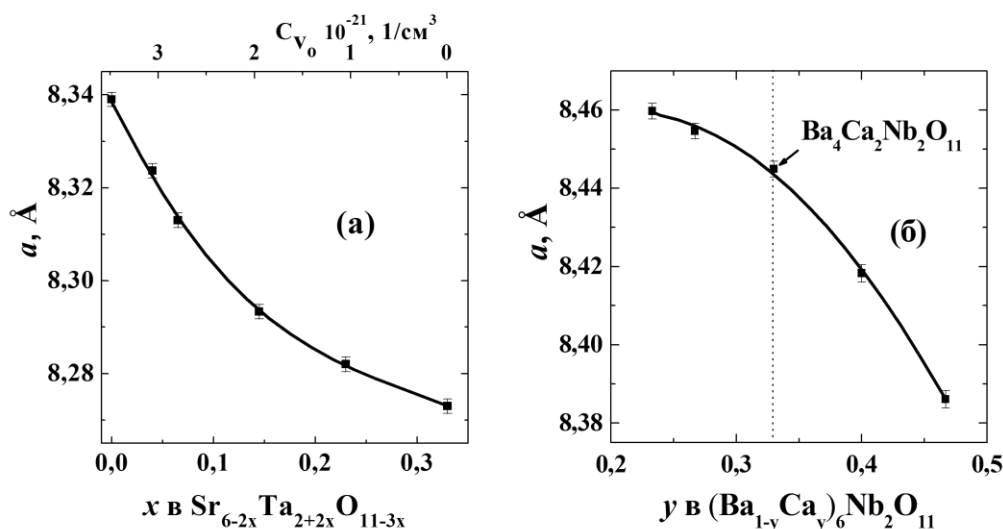


Рис.2. Зависимость параметра элементарной ячейки от состава для твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  (а) и  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (б).

Структура безводного поликристаллического образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  была исследована методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Установлено, что кристаллическая решетка построена из связанных вершинами разноразмерных октаэдров  $\text{NbO}_6$  и  $\text{CaO}_6$ , образованных упорядоченно расположенными атомами ниобия и кальция, и является кислород-дефицитной. Расположение вакансий кислорода является статистическим, преимущественных мест их локализации не выявлено. Основные кристаллохимические характеристики представлены в табл.1.

Таблица.1. Межатомные расстояния (Å) в координационных полиэдрах в безводном образце  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

Параметры элементарной ячейки:  
 $a=b=c=8.4428(3)\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$   
 $V=601.81(3)\text{Å}^3$

связь	$\text{BaO}_{12}$	$\text{CaO}_6$	$\text{NbO}_6$
M–O	2.987	2.222	1.999
O–O		3.142	2.827

В работе также была исследована структура безводного монокристаллического образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ . Аттестация монокристалла осуществлялась методом химического анализа и микрозондовым методом, среднее значение пикнометрической плотности составило  $5.437\text{ г/см}^3$ . Отбор наиболее совершенного монокристалла был проведен методом Лауэ. Уточнение параметров элементарной ячейки подтвердило кубическую сингонию (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).

На основе данных рентгеновской и нейтронной дифракции было установлено, что при гидратации ниобата  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  симметрия ячейки понижается до моноклинной и может быть описана в пространственной группе  $P2_1/n$ . В результате поглощения воды происходит заполнение кислородных вакансий атомами кислорода от молекул воды, соответственно, общее содержание кислорода в гидратированном образце увеличивается, что подтверждается коэффициентами заполнения. При этом происходит искажение октаэдров, соответственно, позиции кислорода становятся неэквивалентными. Данные по координатам атомов и межатомным расстояниям представлены в табл.2. Как видно, расстояния от атома ниобия до четырех экваториальных атомов кислорода равны  $2.012\text{ Å}$  и  $2.115\text{ Å}$ , а до аксиальных –  $2.066\text{ Å}$ , в Ca-октаэдре эти расстояния немного больше.

Положение протонов описывается тремя возможными позициями. На рис.3 представлен общий вид структуры. Протоны Н1и Н2 локализуются на аксиальных атомах кислорода О3, образуя  $\text{OH}^-$ -группы, в которых расстояния кислород-водород распределяются следующим образом:  $1.125$ ,  $1.219\text{ Å}$ . Протоны Н3 локализуются на экваториальных атомах кислорода, смещаясь немного выше и ниже экваториальной плоскости и образуя  $\text{OH}^-$ -группы с достаточно большими длинами связи  $1.371\text{ Å}$  (связь  $\text{O2-H3}$ ). Основная часть протонов распределяется по позициям Н1и Н3, которые имеют примерно одинаковое заполнение  $\sim 0.20$ , позиции Н2 имеют заполнение  $\sim 0.09$ .

Таблица 2. Межатомные расстояния (Å) в структуре  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$  по данным нейтронной дифракции.

Пространственная группа  $P2_1/n$ ,  
моноклинная симметрия

Параметры элементарной ячейки:

$$\begin{aligned} a &= 5.9864(3) \text{ Å} & \alpha &= \gamma = 90^\circ \\ b &= 5.9964(0) \text{ Å} & \beta &= 89.838(15)^\circ \\ c &= 8.4958(2) \text{ Å} \\ V &= 304.97(3) \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

полиэдр	M-O1	M-O2	M-O3
$\text{CaO}_6$	2.226 (×2)	2.124 (×2)	2.254 (×2)
$\text{NbO}_6$	2.012(×2)	2.115(×2)	2.006 (×2)
$\text{BaO}_{12}$	3.068	2.941	3.098
	3.109	3.164	2.899
	2.885	2.861	2.798
	2.945	3.032	3.203
$d \text{ O-H}$	O3-H1	O3-H2	O2-H3
	1.125	1.219	1.371

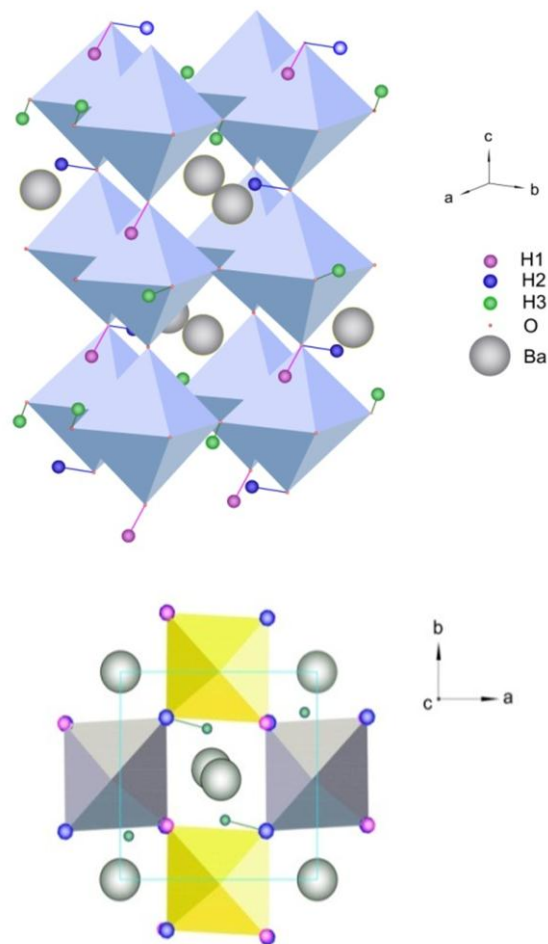


Рис.3. Общий вид структуры  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ , в экваториальной плоскости показаны позиции протонов H3 (внизу).

РФА гидратированных образцов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  показал, что составы  $x \geq 0.07$  из области гомогенности сохраняют исходную кубическую симметрию. Однако, образцы с высокой концентрацией вакансий кислорода – это  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  ( $x=0$ ) и  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$  ( $x=0.04$ ), которые способны поглощать большие количества воды (0.96 и 0.70 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно), претерпевают структурные изменения и характеризуются орторомбической симметрией с пространственной группой  $Fmmm$ . При этом, структура частично гидратированных образцов ( $\sim 0.3$  моль воды на формульную единицу) остается кубической.

В качестве примера в табл.3,4 представлены результаты обработки рентгеновских спектров для сложного оксида  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$ . Структура безводных танталатов стронция  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$  характеризуется упорядоченным расположением атомов стронция и тантала в В-подрешетке. Однако, ввиду больших отличий размеров стронция и тантала (по сравнению с ниобатом бария–кальция  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ),

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в координационных полиэдрах в безводном образце  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}$

Пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  
кубическая симметрия,  
Параметры элементарной ячейки:  
 $a=b=c=8.323(7)$  Å  
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$   
 $V=576\text{Å}^3$   
рентгеновская плотность  $6.19\text{ г/см}^3$

полиэдр связь	TaO <sub>6</sub>	SrO <sub>6</sub>
M–O	1.841	2.320
O–O	2.604	3.281

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в координационных полиэдрах в образце  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12}\cdot 0.70\text{H}_2\text{O}$ .

Пространственная группа  $Fmmm$ ,  
орторомбическая симметрия,  
Параметры элементарной ячейки:  
 $a=8.223(6)$  Å,  $b=8.317(2)$  Å,  $c=8.365(9)$  Å  
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $V=572\text{Å}^3$ ,  
рентгеновская плотность  $6.29\text{ г/см}^3$

октаэдр TaO <sub>6</sub>				октаэдр SrO <sub>6</sub>		
связь	Ta-O1	Ta-O2	Ta-O3	Sr-O1	Sr-O2	Sr-O3
M-O	2.20	1.97	1.84	1.92	2.19	2.34
связь	O1-O2	O1-O3	O2-O3	O1-O2	O1-O3	O2-O3
O-O	2.95	2.86	2.70	2.91	3.03	3.21

наблюдаются более значимые различия в размерах октаэдров и, соответственно, в длинах связей М-О. При гидратации танталатов стронция адаптация разноразмерных октаэдров происходит таким образом, что большие октаэдры  $[\text{SrO}_6]$  вытягиваются, а малые октаэдры  $[\text{TaO}_6]$  сжимаются по оси  $c$ , соответственно в экваториальной плоскости размеры длин связей М-О отличаются менее значимо.

Сведения о параметрах решетки остальных исследуемых соединений представлены в табл.5.

Таблица 5. Параметры элементарных ячеек исследуемых фаз.

Соединение	Симметрия	Параметры ячейки		Соединение	Симметрия	Параметры ячейки	
		$a, b, c, \text{Å}$	$\gamma, ^\circ$			$a, b, c, \text{Å}$	$\gamma, ^\circ$
$\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$	куб.	8.312(5)		$\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$	тетрагон.	4.148(3) 3.994(5)	
$\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$	куб.	8.412(5)		$\text{Ba}_2\text{GaInO}_5$	куб.	4.173(4)	
$\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	куб.	4.204(6)		$\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$	монокл.	8.369(8) 4.199(8) 6.500(3)	113.8(5)
$\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$	куб.	4.193(4)		$\text{Ba}_2\text{HoGaO}_5$	монокл.	7.246(3) 7.510(5) 6.077(5)	116.8(5)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$	орто- ромб	5.967(5) 16.715(3) 6.095(3)		$\text{Ba}_2\text{YGaO}_5$	монокл.	7.232(9) 7.491(3) 6.069(1)	116.6(5)
$\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	тетрагон.	4.177(3) 8.977(5)					



Катионный состав большинства фаз подтверждался рентгеновским микроанализом, который показал сохранение стехиометрии в пределах 1 ат.%. Для  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  наблюдался недостаток натрия ~5 ат.%. При гидратации все образцы сохраняли исходные кристаллические структуры, за исключением  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ , для которого процесс поглощения ~1 моля воды сопровождался переходом из орторомбической в тетрагональную симметрию и образованием фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ .

**В четвертой главе** представлены результаты по исследованию состояния кислородно-водородных групп в гидратированных фазах методами ИК спектроскопии и ПМР. Степени гидратации были установлены по данным ТГ. Используемая запись общего состава, как  $\text{ABO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , является формальной, так как не отражает реальных форм кислородно-водородных групп, но удобной для сравнения.

ИК спектры (ДО) гидратированных фаз  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ),  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ),  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-k}\text{Zr}_k\text{O}_{5+k/2}$  ( $k=0; 0.67; 1$ ) подтверждают присутствие кислородно-водородных групп в структуре сложных оксидов. Для всех изученных составов в спектрах регистрировалась сильная широкая полоса в области  $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  (рис.4-7). Поглощение в данной области характеризует валентные колебания различных типов гидроксильных групп  $\nu(\text{OH})$ . Область частот, соответствующая деформационным колебаниям групп  $\text{M-OH}$   $\delta(\text{M-OH-M})$ , для ниобатов и танталатов ШЗМ представлена полосами  $\sim 1450\text{ см}^{-1}$  (в виде сложного пика) и  $\sim 1150\text{ см}^{-1}$ , а для  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-k}\text{Zr}_k\text{O}_{5+k/2}$  набором полос в интервале  $900\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ . Отсутствие в области деформационных колебаний полос  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$  ( $\delta\text{H-O-H}$ ) и  $\sim 1700\text{ см}^{-1}$  служит доказательством отсутствия в структуре сложных оксидов молекул воды  $\text{H}_2\text{O}$  и ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , соответственно. Таким образом, можно заключить, что в исследуемых фазах единственной формой нахождения кислородно-водородных групп являются гидроксо-группы.

Возвращаясь к анализу валентных колебаний  $\text{O-H}$  связей (рис.4-7), можно констатировать, что широкая полоса в области  $2800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  имеет сложную несимметричную структуру. Это свидетельствует о наложении нескольких полос и, соответственно, о неравноценности  $\text{OH}^-$  – групп.

Для гидратированных танталатов стронция  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ , (рис.4) в области  $\nu(\text{OH})$  можно выделить три компоненты, как результат присутствия  $\text{OH}^-$ -групп с различным набором силовых постоянных. Основной максимум широкой полосы проявлялся около  $3100\text{ см}^{-1}$ . Нечетко выраженный максимум  $\sim 2800\text{ см}^{-1}$ , проявляющийся как низкочастотное плечо основной полосы, указывает на то, что некоторое количество  $\text{OH}^-$ -групп характеризуется наибольшей длиной  $\text{O-H}$  связи и участвует в сильных водородных связях. Высокочастотная полоса  $3500\text{ см}^{-1}$ , хорошо проявляющаяся у танталата стронция состава  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ , указывает на присутствие гидроксильных групп, участвующих в слабой водородной связи (относительно свободных).



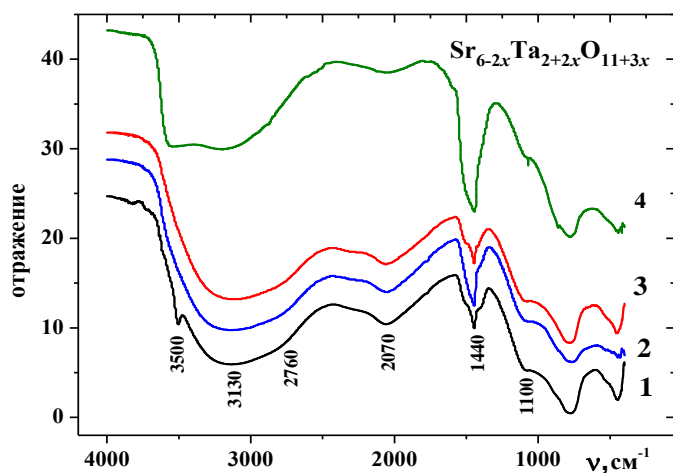


Рис.4. ИК спектры гидратированных фаз:

- 1-  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2-  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12} \cdot 0.70\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3-  $\text{Sr}_{5.80}\text{Ta}_{2.20}\text{O}_{11.30} \cdot 0.60\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4-  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{2.08}\text{O}_{11.12} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ .

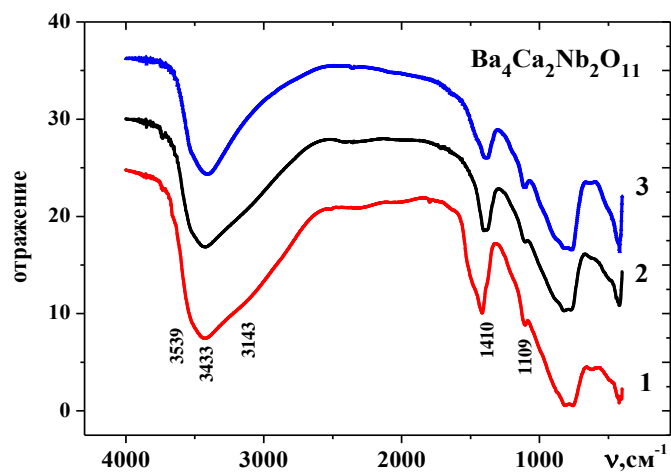


Рис.5. ИК спектры гидратированных фаз:

- 1-  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2-  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3-  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ .

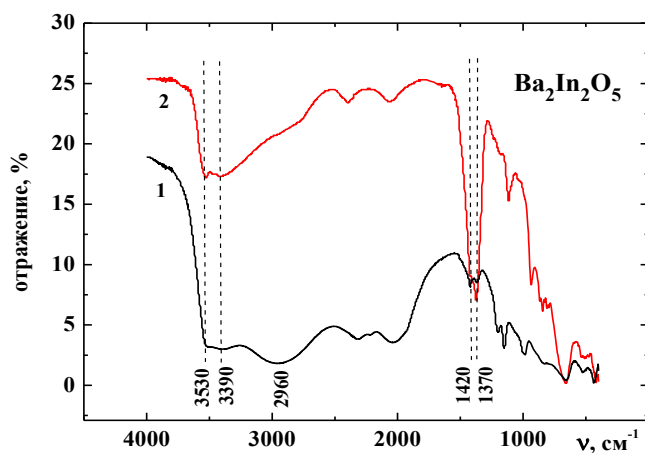


Рис.6. ИК спектры для: 1-  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$  и 2-  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ .

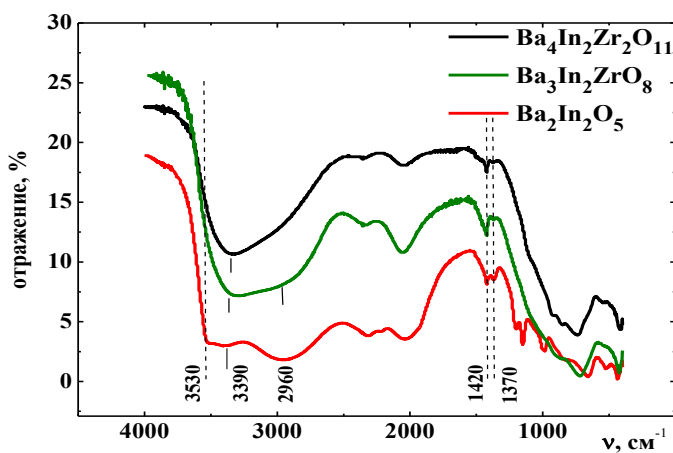


Рис.7. ИК спектры гидратированных фаз:  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 \cdot 0.87\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ .

При дегидратации происходило перераспределение интенсивности полос (т.е., концентрации  $\text{OH}^-$ -групп), но положение полос не менялось. Низкочастотная полоса ( $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) становится слабее, как результат уменьшения числа гидроксильных групп, вовлеченных в сильные водородные связи, при этом высокочастотная полоса ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ), наоборот, усиливается, что свидетельствует о росте концентрации свободных  $\text{OH}^-$ -групп.

Для ниобатов бария-кальция  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (рис.5) основной сигнал в области  $\nu(\text{OH})$  также представлен неоднородной полосой (в виде трех перекрывающихся полос), но более узкой по сравнению с танталатами стронция, что свидетельствует о более однородных длинах связей О-Н в ниобатах. Высокочастотная полоса, соответствующая относительно свободным гидроксогруппам, не проявляется, но асимметрия полосы  $\nu(\text{OH})$  свидетельствует о ее маскировке основным максимумом. При частичной дегидратации образца она проявляется, как плечо основной полосы.

На рис.6. представлен ИК спектр гидратированного образца состава близкого к  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ . Как видно, присутствует характерная широкая полоса в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$ -групп  $2500\text{-}3600\text{см}^{-1}$ , ее сложная структура свидетельствует о присутствии различных вкладов от  $\text{OH}^-$ -групп. Наиболее выражена низкочастотная полоса спектра ( $2960\text{ см}^{-1}$ ), соответствующая колебаниям  $\text{OH}^-$ -групп, осложненных водородными связями. Меньшая по интенсивности полоса, но также хорошо различимая, соответствует частоте  $3390\text{ см}^{-1}$ . Высокочастотная полоса  $3530\text{ см}^{-1}$  проявляется только при дегидратации (рис.6) по мере уменьшения интенсивности полосы  $2960\text{ см}^{-1}$ .

При сравнении ИК спектров в ряду  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8\cdot 0.87\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}\cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$  можно видеть их значимое различие (рис.7). С увеличением концентрации  $\text{Zr}^{+4}$  спектр упрощался, это свидетельствует о том, что состав гидроксогрупп становится более однородным. При этом наиболее значимо уменьшается интенсивность полосы от связанных  $\text{OH}^-$ -групп ( $2960\text{ см}^{-1}$ ). Заметного сдвига положения

полос в ряду исследуемых составов не происходило.

Дополнительная информация о состоянии кислородно-водородных групп и их количественных соотношений была получена из данных метода ПМР. Спектры ПМР имели сложный вид (рис.8,9), что обусловлено суперпозицией нескольких компонент. В общем случае выделены три сигнала с различными параметрами уширения линий. Для ниобатов и танталатов ЩЗМ - это  $\Delta h_1 \approx 0.4 \div 0.8\text{ Гс}$  ( $\text{H}_I$ ),  $\Delta h_2 \approx 1.5 \div 2.0\text{ Гс}$  ( $\text{H}_{II}$ ),  $\Delta h_3 \approx 4.5 \div 5.5\text{ Гс}$  ( $\text{H}_{III}$ ), для  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-z}\text{Zr}_z\text{O}_{5+z/2}$  -  $\Delta h_1 = 0.4\text{-}0.8\text{ Гс}$  ( $\text{H}_I$ ),  $\Delta h_2 = 1.5\text{-}2.0\text{ Гс}$  ( $\text{H}_{II}$ ),  $\Delta h_3 \approx 3.5\text{-}4.5\text{ Гс}$  ( $\text{H}_{III}$ ).

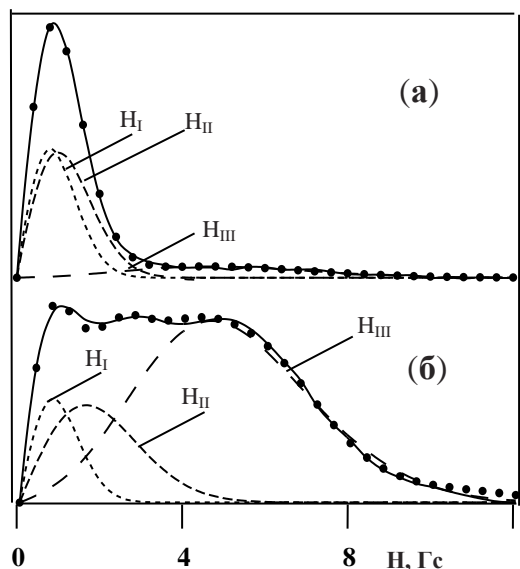


Рис.8. Спектры ПМР ( $-150^\circ\text{C}$ ) для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}\cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}\cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$  (б). Точки – экспериментальные данные, линия – модельный спектр.

Узкий сигнал ( $H_I$ ) характеризует присутствие протонов с большим межпротонным расстоянием  $R_{H-H}=3.0-3.5 \text{ \AA}$ , что соответствует наличию в структуре изолированных  $OH^-$ -групп. Сигнал ( $H_{II}$ ) от протонов с расстоянием  $R_{H-H} = 2.2-2.4 \text{ \AA}$  может быть приписан  $OH^-$ -группам, расположенным на одном ребре октаэдра, например  $M <_{OH}^{OH}$  (парные  $OH^-$ -группы). Широкая компонента спектра ( $H_{III}$ ), предполагающая достаточно сильное взаимодействие между двумя соседними атомами водорода, обусловлена появлением очень близко расположенных  $OH^-$ -групп и характеризуется межпротонным расстоянием  $\sim 1.9-2.0 \text{ \AA}$ .

В табл.6 приведены результаты количественных соотношений различных  $OH^-$ -групп.

Танталат стронция в отличие от ниобата бария-кальция характеризуется большей долей изолированных  $OH^-$ -групп, а в ниобате бария-кальция основная часть протонов присутствует в виде близкорасположенных  $OH^-$ -групп.

Для гидратированных составов  $Ba_2In_{2-k}Zr_kO_{5+k/2}$  прослеживается следующая закономерность: с увеличением содержания циркония вклад компоненты, отвечающей за близкорасположенные протоны (сигнал  $H_{III}$ ) уменьшается, и увеличивается доля изолированных  $OH^-$ -групп (сигнал  $H_I$ ).

С целью выяснения особенностей расположения  $OH^-$ -групп в зависимости от степени гидратации были сняты спектры ПМР частично гидратированных образцов (табл.6). Форма и ширина линий в спектрах данных образцов совпадали с результатами, полученными для предельно гидратированных составов. Однако,

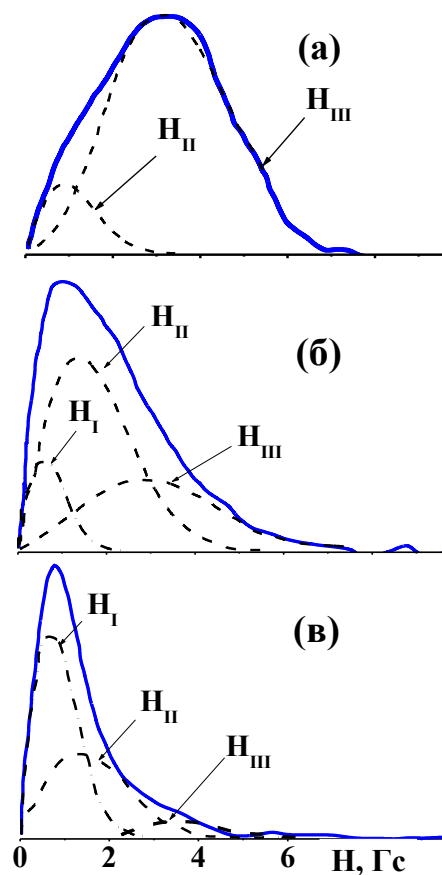


Рис.9. Спектры ПМР (25°C) для  $Ba_2In_2O_5 \cdot 0.95H_2O$  (а);  $Ba_3In_2ZrO_8 \cdot 0.87H_2O$  (б);  $Ba_4In_2Zr_2O_{11} \cdot 0.62 H_2O$  (в). Сплошная линия – экспериментальные данные, пунктирная – модельный спектр.

Таблица 6. Количественные соотношения различных типов протонов по данным ПМР (-150°C).

Состав образца	$H_I$	$H_{II}$	$H_{III}$
$Sr_6Ta_2O_{11} \cdot 0.96H_2O$	0.27	0.38	0.35
$Sr_6Ta_2O_{11} \cdot 0.23H_2O$	0.41	0.45	0.14
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \cdot 0.96H_2O$	0.03	0.37	0.60
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \cdot 0.80H_2O$	0.04	0.46	0.50
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \cdot 0.25H_2O$	0.10	0.50	0.40
$Ba_4Ca_2Nb_2O_{11} \cdot 0.15H_2O$	0.20	0.66	0.14
$Ba_4In_2Zr_2O_{11} \cdot 0.62 H_2O$	0.33	0.47	0.20
$Ba_3In_2ZrO_8 \cdot 0.87H_2O$	0.04	0.47	0.49
$Ba_2In_2O_5 \cdot 0.95H_2O$	-	0.04	0.96

интенсивности линий а, соответственно, концентрации различных  $\text{OH}^-$ -групп менялись, то есть, происходило их перераспределение. Основная тенденция такова: с уменьшением степени гидратации уменьшается концентрация близкорасположенных протонов ( $\text{H}_{\text{III}}$ ).

Совместный анализ спектроскопических и структурных данных позволил выявить основные тенденции в расположении  $\text{OH}^-$ -групп. Появление в структуре сложных оксидов близкорасположенных протонов обусловлено их локализацией на экваториальных атомах кислорода. По данным нейтронной дифракции для ниобата бария-кальция такие  $\text{OH}^-$ -группы характеризуются наибольшими длинами связи О-Н (1.37 Å) и малым межпротонным расстоянием  $\sim 2\text{Å}$ . Их близкое расположение по отношению к соседнему атому кислорода (рис.3) предполагает участие в сильных водородных связях. Эти группы являются менее термически стойкими, так как по данным ИК-спектроскопии при дегидратации они удаляются в первую очередь.

Для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  процесс гидратации сопровождается трансформацией тетраэдров в октаэдры и появлением в экваториальной плоскости гидроксогрупп, которые формируют низкочастотный сигнал ИК спектра (аналогично ситуации представленной на рис.3). При уменьшении концентрации  $\text{In}^{+3}$  в ряду  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-k}\text{Zr}_k\text{O}_{5+k/2}$  и, соответственно, уменьшении концентрации вакансий кислорода, уменьшается доля структурных фрагментов  $[\text{InO}_4]$ - $[\text{InO}_4]$ . Следовательно, общая концентрация  $\text{OH}^-$ -групп, осложненных водородными связями низкочастотной ИК полосы  $\nu(\text{OH})$ , уменьшается.

Парные  $\text{OH}^-$ -группы возникают, как результат локализации протонов на экваториальных и аксиальных атомах кислорода, принадлежащих одному ребру октаэдра, при этом межпротонные расстояния сравнимы с размерами ребра и соответствуют расстояниям 2.2-2.4 Å.

Изолированные протоны, то есть, удаленные от соседних  $\text{OH}^-$ -групп на расстояния, сопоставимые с размерами октаэдра, могут существовать в структуре сложного оксида, как результат статистического распределения протонов в решетке. Они являются наиболее термически стойкими, что отражает наибольшую прочность связи О-Н.

Спектры ПМР гидратированного  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  (рис.10) имели сложный вид, обусловленный суперпозицией нескольких компонент вследствие наличия различных кислородно-водородных групп. Выделены четыре компонента: две линии протонов  $\text{OH}^-$ -групп с величинами ширины линии  $\Delta h_1 \approx 1.4 \div 1.6$  Гс и  $\Delta h_2 \approx 6.0 \div 7.5$  Гс, линия от молекулярной воды с максимумом в интервале 5.5-6.0 Гс и линия с максимумом  $\approx 10 \div 11$  Гс, которая отнесена к группам  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Первые два сигнала, отнесенные к  $\text{OH}^-$ -группам, отличаются межпротонным расстоянием  $R_{\text{H-H}}$  как результат различного кристаллографического положения. Узкий сигнал с  $\Delta h_1$  составляет  $\sim 3\%$  от общего количества протонов в образце и относится к протонам изолированных  $\text{OH}^-$ -групп с

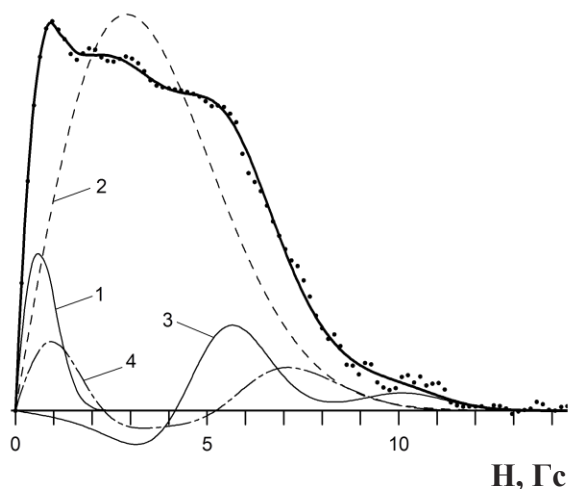


Рис.10. Спектр ПМР ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) гидратированного образца  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  и составляющие от: 1 – изолированных  $\text{OH}^-$ -групп; 2 – парных  $\text{OH}^-$ -групп; 3 – молекул воды; 4 – трехспиновых групп типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

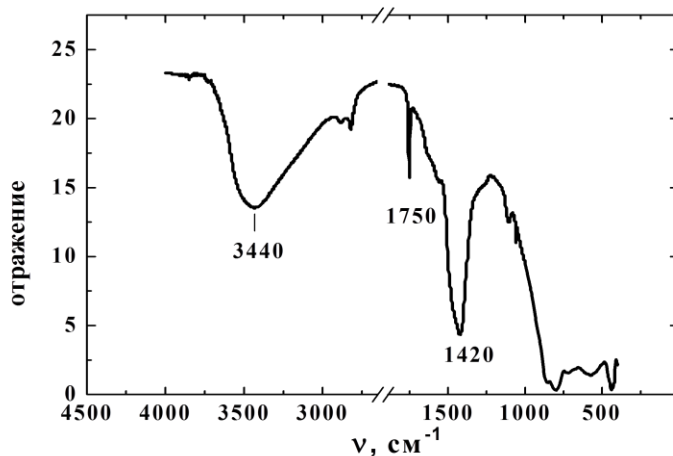


Рис.11. Инфракрасный спектр гидратированного  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ .

$R_{\text{H-H}}=3.0-3.1 \text{ \AA}$ . Доля протонов с шириной линии  $\Delta h_2$  составляет  $\sim 75\%$ , они характеризуются величинами  $R_{\text{H-H}} \approx 2.0 \div 2.2 \text{ \AA}$ , что позволяет отнести их к протонам парных  $\text{OH}^-$ -групп структурных фрагментов  $\text{M} <_{\text{OH}}^{\text{OH}}$ . Остальные  $\sim 20\%$  протонов примерно поровну распределены между молекулами воды ( $R_{\text{H-H}}=1.56-1.58 \text{ \AA}$ ) и трехспиновыми протонными группировками типа  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

ИК спектр гидратированного вольфрамата  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  показал, что большая часть атомов водорода находится в форме гидроксильных групп (рис.11). Наличие полосы поглощения  $1750 \text{ см}^{-1}$  указывает на существование иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Небольшая полоса  $1590 \text{ см}^{-1}$ , проявляющаяся в виде плеча, свидетельствует о присутствии молекулярной воды ( $\delta\text{H-O-H}$ ). При частичной дегидратации образца  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  в ИК-спектрах в первую очередь исчезали полосы от иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , как менее термически устойчивых групп. Появление небольших количеств протонов в структуре в виде иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , вероятно, обусловлено их расположением в вакантных позициях  $\text{Na}^+$ -подрешетки, поскольку по данным рентгеновского микроанализа наблюдалось занижение содержания натрия по сравнению со стехиометрическим составом.

Таким образом, на основе представленных результатов можно заключить:

- Протоны в структуре гидратированных сложных оксидов не располагаются статистически, а существуют места их предпочтительной локализации. Присутствие  $\text{OH}^-$ -групп с разной прочностью О-Н связи обусловлено их различным кристаллографическим положением. Количественные соотношения различных  $\text{OH}^-$ -групп определяются координационными предпочтениями катионов, находящихся в В-подрешетке и местоположением вакансий кислорода в исходной структуре оксида.

- Наличие различных видов  $\text{OH}^-$ -групп обуславливает их различие в термическом поведении: наиболее термоустойчивыми являются изолированные гидроксо-группы и менее – близкорасположенные, вовлеченные в сильную водородную связь.

В пятой главе представлены исследования термических свойств гидратированных фаз. Для удобства сравнения результаты ТГ представлены в координатах "число молей  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n$ ) – температура".

Методом термогравиметрии было установлено, что образцы  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) при нагревании-охлаждении в атмосфере влажного кислорода (аргона) претерпевают обратимые изменения массы, обусловленные процессами гидратации-дегидратации.

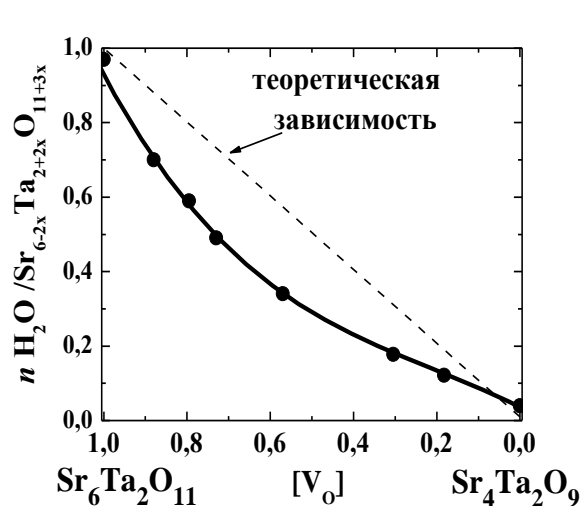


Рис.12. Концентрационная зависимость степени гидратации для твердых растворов  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$ , где  $[V_O]$  – долевая концентрация вакансий кислорода меняется от 1 для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  до 0 для  $\text{Sr}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

Изменение массы происходит в области температур 400-600°C, вторая ступень соответствует 800-900°C, оба эффекта сопровождались эндо-эффектами сигнала ДСК. Положение пиков масс-спектрометрического спектра выделения воды коррелирует с эффектами потери массы. Низкотемпературный пик, имел сложный вид, что свидетельствует о наложении нескольких сигналов, как результат присутствия кристаллографически неэквивалентных  $\text{OH}^-$ -групп. Для подтверждения дискретного изменения состава при гидратации дополнительно были проведены термогравиметрические исследования при очень медленной скорости охлаждения (1°/час) во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$  атм), рис.14. Суммируя представленные результаты и данные рентгеновских исследований, данный фазовый переход можно трактовать как структурно-химическую трансформацию, сопровождающуюся образованием гидроксо-фазы примерного состава  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

Сложные оксиды  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}[\text{V}_\text{O}^s]_1$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ), содержащие равное количество вакансий кислорода в структуре, характеризуются одинаковым уровнем



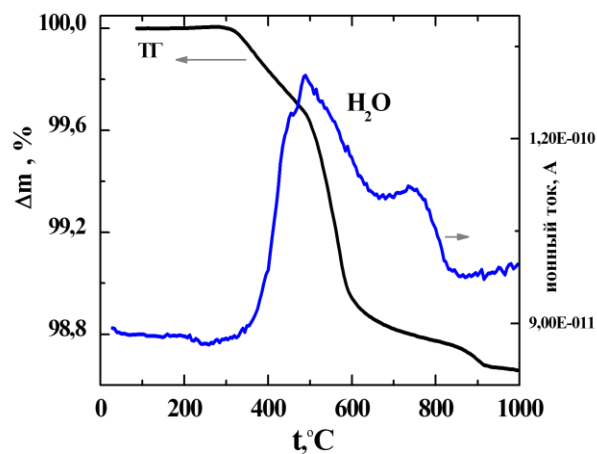


Рис.13. ТГ-кривая и масс-спектрометрический спектр выделения воды для состава  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ .

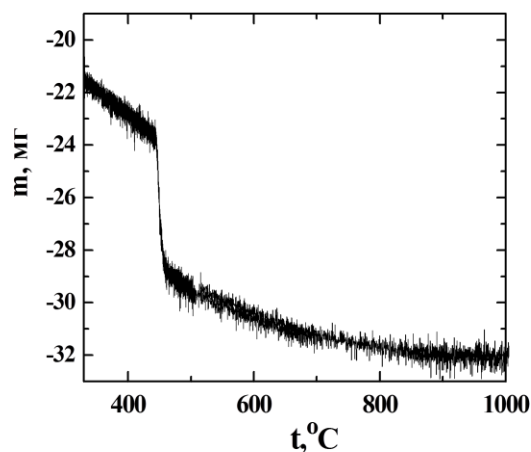


Рис.14. ТГ-кривая для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  (охлаждение  $1^\circ\text{C}/\text{час}$  в атмосфере влажного кислорода,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}\text{ атм}$ ).

водопоглощения ( $\sim 1$  моль воды на формульную единицу вещества), что согласуется с теоретическим пределом гидратации. Состав  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  в ряду рассматриваемых твердых растворов отличался особым характером взаимодействия с водой, проявляющимся в виде структурно-химической трансформации и образовании гидроксофазы примерного состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

На ТГ-кривых (рис.15) изменение массы образца наблюдалось при температуре  $450^\circ\text{C}$ , в результате чего удалялось основное количество воды (0.65 моль), далее происходило монотонное изменение массы до  $800^\circ\text{C}$ .

Общий масс-спектрометрический спектр выделения воды для состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (рис.15) представлен сложным пиком в области температур  $250\text{--}550^\circ\text{C}$ , как результат перекрывания эффектов. Для частично гидратированного образца  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$  наблюдалось перераспределение интенсивности пиков, в первую очередь происходило уменьшение интенсивности низкотемпературного пика выделения воды (рис.15).

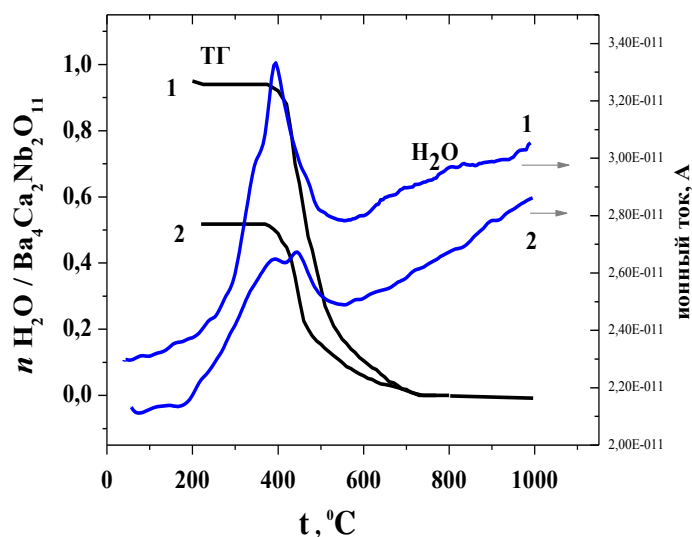


Рис.15. ТГ-кривые и масс-спектрометрический спектр выделения воды для:  
1—  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.96\text{H}_2\text{O}$  и  
2—  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.50\text{H}_2\text{O}$ .

Проведены исследования процессов гидратации при вариации  $p\text{H}_2\text{O}$ . Данные в координатах  $\lg C_{\text{H}} = f(\lg p\text{H}_2\text{O})$ , где  $C_{\text{H}}$ -объемная концентрация протонов, характеризовались наклоном 1/3 (рис.16). При высоких  $p\text{H}_2\text{O}$  происходило нарушение монотонности функции, как результат образования новой гидроксо-фазы, что показано для  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  (рис.16а).

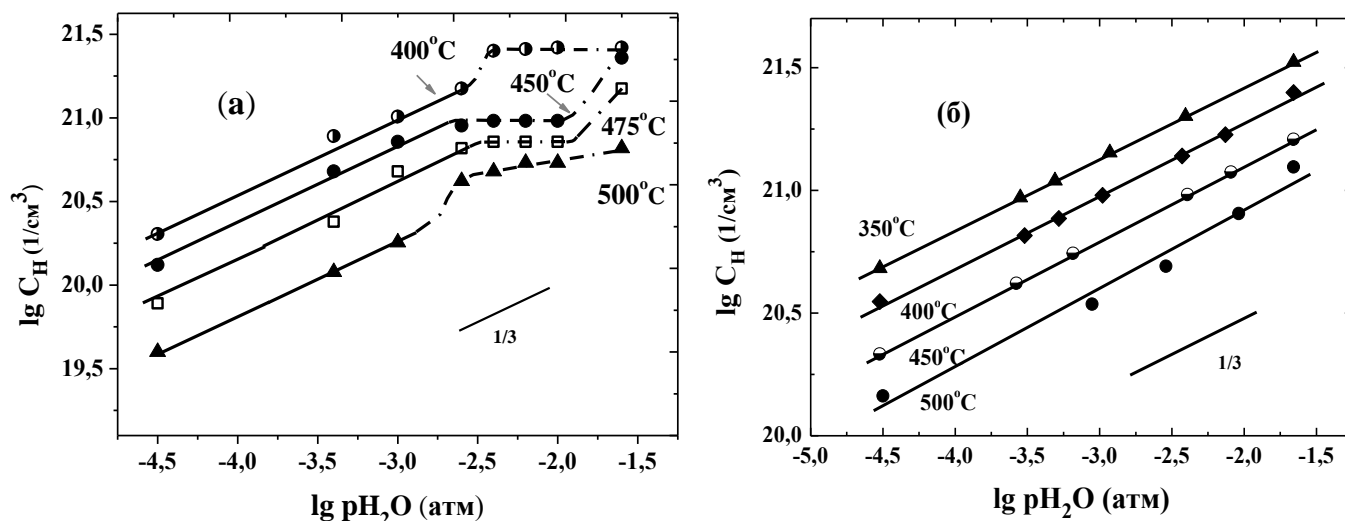


Рис.16. Зависимость концентрации протонов в  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  (а) и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (б) от парциального давления паров воды

Для  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-k}\text{Zr}_k\text{O}_{5+k/2}$  ( $k=0; 0.67; 1$ ) предельные степени гидратации уменьшались с увеличением концентрации циркония:  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 \cdot 0.87\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11} \cdot 0.62\text{H}_2\text{O}$ . Способность фазы  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  поглощать воду со степенями гидратации близкими к теоретическим обеспечивается легкой трансформацией тетраэдрических полиэдров индия в октаэдры. Два типа гидроксогрупп, различающихся расположением в структуре сложного оксида и, соответственно, длинами связи О-Н, характеризуются различной термической стойкостью, что подтверждается двумя эффектами масс-спектрометрического спектра выделения воды (рис.17). Наличие низкотемпературного эффекта (также, как для ниобата бария-кальция и танталата стронция) является проявлением структурно-химической трансформации. Для Zr-замещенных фаз ТГ-эффект сопровождался одним широким масс-спектрометрическим пиком (рис.18), что свидетельствует о более однородном составе  $\text{OH}^-$ -групп (то есть, более близких длинах связи О-Н).

Термические исследования гидратированных вольфраматов составов  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$  показали ряд особенностей: наблюдались различия в количествах поглощенной воды в атмосфере азота и кислорода, что принципиально отличает их от фаз, описанных выше.

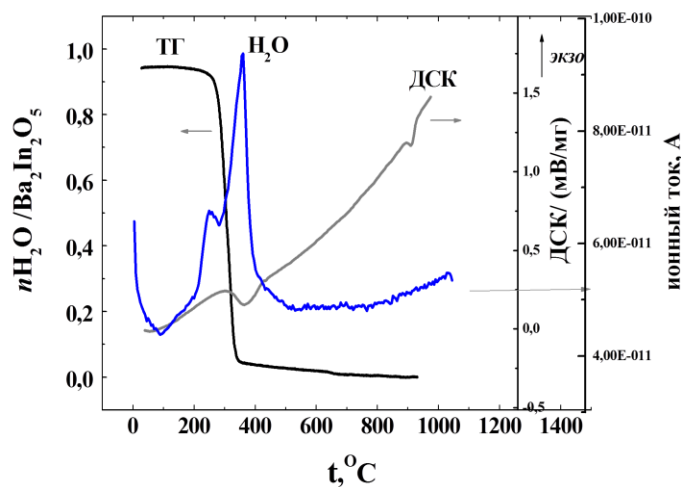


Рис.17. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектр для  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ .

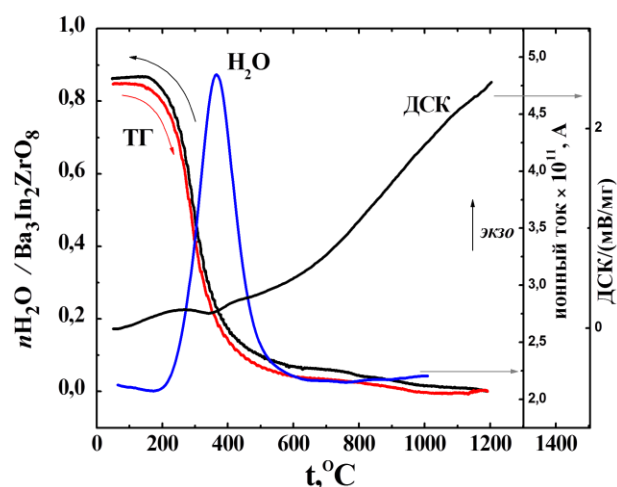


Рис.18. Кривые ТГ, ДСК и масс-спектр для  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 \cdot 0.87\text{H}_2\text{O}$

Это обстоятельство указывает на роль парциального давления кислорода в процессах гидратации. Основной причиной такого поведения вольфраматов следует признать наличие электронных дефектов *p*-типа (высокие  $p\text{O}_2$ , сухая атмосфера), что подтверждено в соответствующем блоке электрических измерений (гл. 6). Масс-спектрометрический спектр выделения воды для гидратированного образца  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  представлен неоднородным сигналом (рис.19), наблюдается ряд максимумов в различных температурных интервалах.

Наличие низкотемпературного сигнала при 200°C обусловлено удалением ионов гидроксония из структуры сложного оксида, которые по данным ИК-спектроскопии являются наименее термически стойкими группами.

Термические исследования, выполненные на гидратированных образцах со структурой браунмиллерита и ее производных с различными комбинациями разноразмерных трехзарядных катионов в В-подрешетке  $\text{Ba}_2\text{GaHoO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{GaYO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{GaInO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$  (рис.20), показали значительные различия в степенях гидратации. Общее количество  $\text{H}_2\text{O}$  меньше предполагаемой номинальной концентрации вакансий кислорода, рассчитанной из формулы  $\text{A}_2\text{BV}'\text{O}_5[\text{V}_\text{o}]_1$ . Данный факт, обусловлен предпочтительными местами локализация вакансий кислорода и различием в

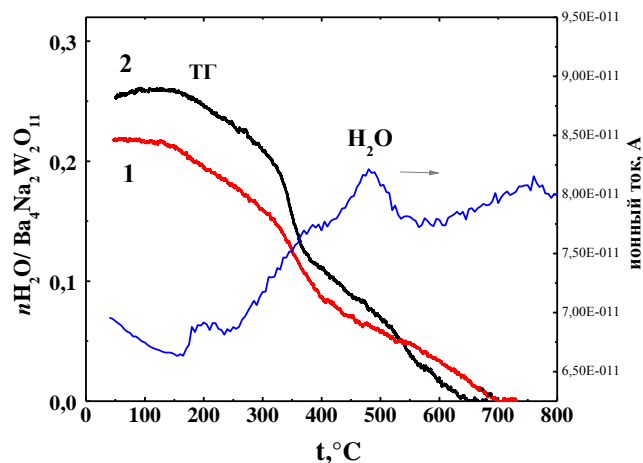


Рис.19. ТГ кривые для  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  в атмосфере влажного  $\text{O}_2$  (1) и  $\text{N}_2$  (2) и масс-спектрометрический спектр выделения воды (атмосфера азота).

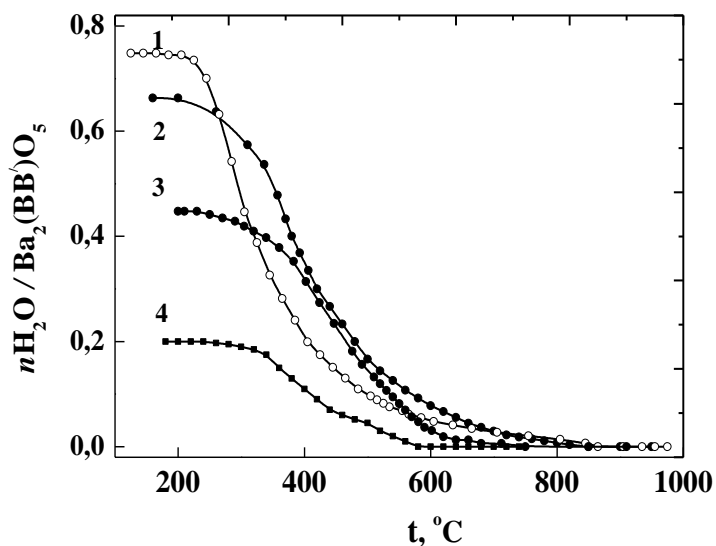


Рис.20. ТГ-кривые для гидратированных образцов  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$  (1),  $\text{Ba}_2\text{HoGaO}_5$  (2),  $\text{Ba}_2\text{YGaO}_5$  (3),  $\text{Ba}_2\text{GaInO}_5$  (4).

устойчивости полиэдров с пониженным координационным числом ( $<6$ ). Сокращенное расстояние размеров междететраэдрического пространства приводит к потере способности поглощать воду.

Если рассматривать процесс растворения воды в структуре сложного оксида в рамках квазихимического формализма, то можно предположить, что кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода:



Однако, появление кислорода на месте структурной вакансии, как дефекта с отрицательным зарядом  $\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''$ , создает предпосылки преимущественной локализации протона на этом кислороде. Другими словами, такой отрицательный дефект  $\text{O}_{\text{V}_\text{O}}''$  может стать ловушкой для протонов. Поэтому процесс растворения паров воды также может быть записан следующим образом:



Происходит образование двух типов протонных дефектов: локализация протона на кислороде, стоящем в регулярной позиции, приводит к появлению дефекта  $\text{OH}_\text{O}^\bullet$ , а на кислороде, пришедшем от молекулы воды и занявшем структурную вакансию – к появлению  $\text{OH}_{\text{V}_\text{O}}'$ . На рис. 21 представлены зависимости концентрации дефектов от  $p\text{H}_2\text{O}$  в логарифмических координатах. Сравнивая представленные диаграммы, видно, что в общем случае оба подхода дают схожую ситуацию: основной массив экспериментальных данных зависимости концентрации протонных дефектов от  $p\text{H}_2\text{O}$  в логарифмических координатах будет описываться наклоном  $1/3$  с постепенным выходом на плато в области высоких парциальных давлений паров воды. В экспериментах по изучению проводимости как функция  $p\text{H}_2\text{O}$  (учитывая, что подвижность протонов значительно превышает подвижность вакансий кислорода) в простейшем случае, также следует ожидать увеличение общей проводимости как функция  $p\text{H}_2\text{O}^{1/3}$ .

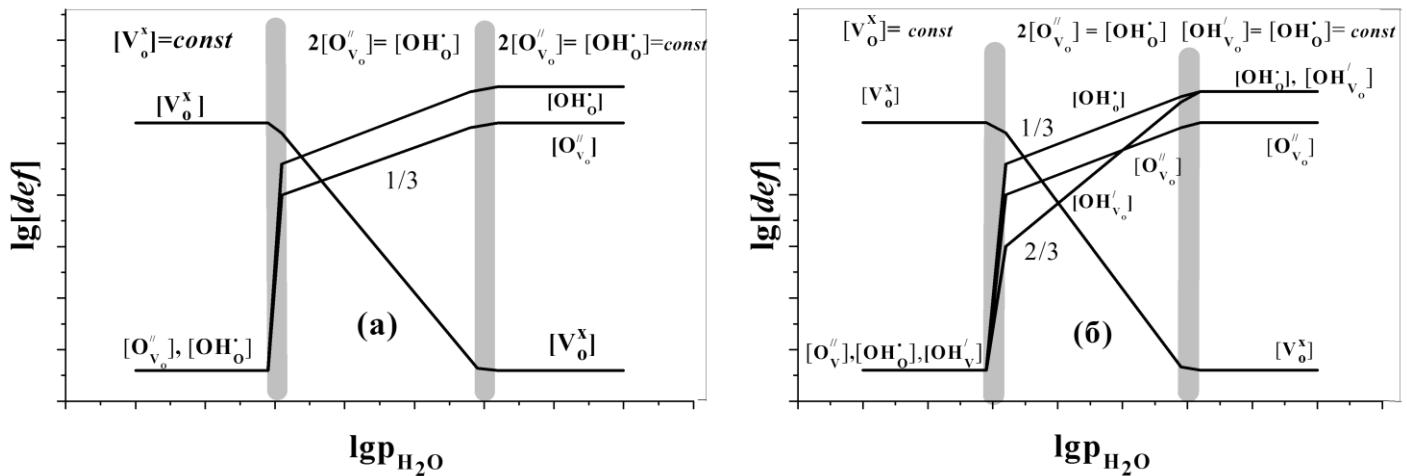
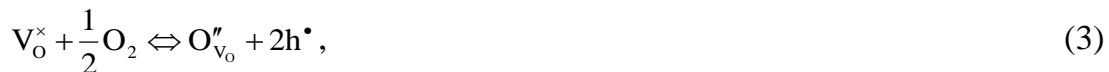


Рис. 21. Зависимости концентрации дефектов от  $p_{H_2O}$  (двойные логарифмические координаты) для моделей дефектообразования по уравнениям (1) и (2).

Если в области высокой активности кислорода присутствует некоторый вклад дырочных носителей (сухая атмосфера), появление которых для перовскитов обычно описывается следующим уравнением:



то во влажной атмосфере концентрация дырок уменьшается в результате взаимодействия оксида с молекулами воды по реакции (1) и смещения равновесия (3) влево. Суммарный процесс при комбинации равновесий (1) и (3) может быть представлен следующим уравнением:



То есть, наличие электронных дефектов  $p$ -типа может являться причиной занижения расчетных значений степеней гидратации, поскольку происходит одновременное протекание двух процессов: внедрение воды в структуру сложного оксида и выход кислорода.

Таким образом, по представленным результатам можно сделать обобщение:

- Стадийный характер процесса удаления воды обусловлен формированием энергетически неэквивалентных  $H^+$ -содержащих групп, как результат их различного кристаллографического расположения.
- Способность фаз, характеризующихся 1:1 упорядочением, адаптировать большое количество воды (до 50 мол. % на формульную единицу) приводит к тому, что взаимодействие сложного оксида с парами воды сопровождается структурно-химическим превращением с образованием гидроксо-фазы.

В шестой главе представлены исследования транспортных свойств, определены вклады парциальных проводимостей при варьировании  $T$ ,  $pO_2$ ,  $pH_2O$ .

На основе исследований комплекса электрических свойств (проводимость, числа переноса) для твердых растворов  $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x}$  ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) и  $(Ba_{1-y}Ca_y)_6Nb_2O_{11}$  ( $0.23 \leq y \leq 0.47$ ) были установлены следующие закономерности электропереноса: с ростом содержания  $Sr/Ba$  происходит увеличение кислородно-ионной проводимости (сухая атмосфера) (рис.22,23), что связано с ростом подвижности кислорода, как следствие увеличения параметра решетки и уменьшения энергии связи  $M-O$ ; в этом же ряду протонная проводимость возрастает (влажная атмосфера), что обусловлено изменением подвижности протонов (рис.22,23). Для всех составов из области гомогенности  $(Ba_{1-y}Ca_y)_6Nb_2O_{11}$  и для  $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x}$  ( $x \leq 0.10$ ) в атмосферах с высоким содержанием паров воды ( $pH_2O = 2 \cdot 10^{-2}$  атм) ниже  $500^\circ C$  протонная составляющая проводимости становится доминирующей и характеризуется энергией активации  $\sim 0.5$  эВ.

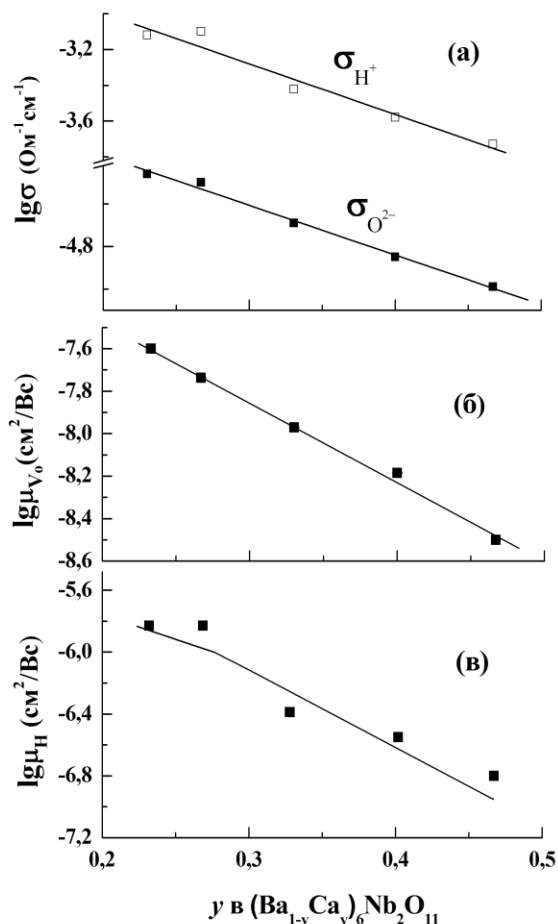


Рис.22. Концентрационные зависимости кислородно-ионной и протонной проводимостей (а), подвижности вакансий кислорода (б) и протонов (в) для твердого раствора  $(Ba_{1-y}Ca_y)_6Nb_2O_{11}$  ( $400^\circ C$ ).

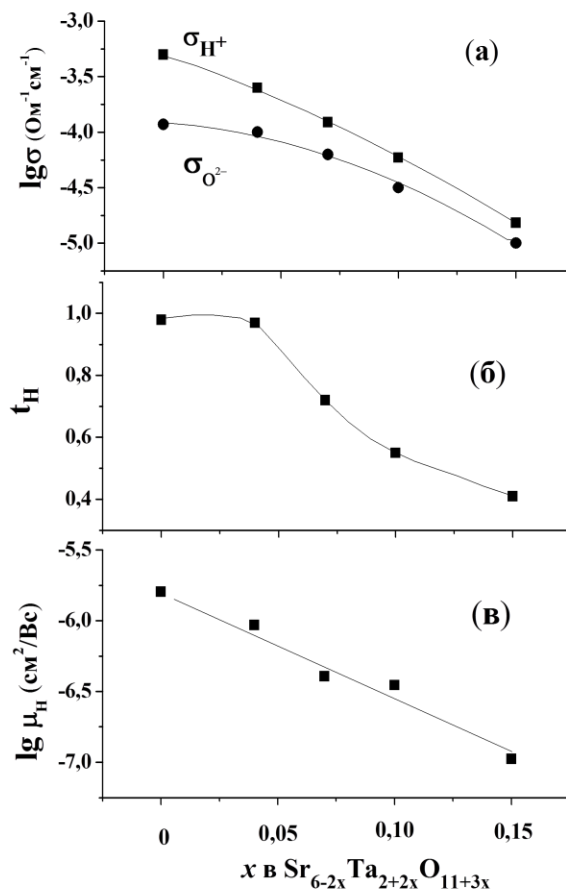


Рис.23. Концентрационные зависимости кислородно-ионной и протонной проводимостей (а), чисел переноса протонов (б) и подвижности протонов (в) для  $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x}$  ( $500^\circ C$ ).



В сухой атмосфере эти составы проявляют доминирующий кислородно-ионный тип проводимости в широком интервале  $10^{-25} < pO_2 < 1 \text{ атм}$  и  $300 < T < 1000^\circ\text{C}$ .

Для фаз из области гомогенности  $Ba_2In_{2-k}Zr_kO_{5+k/2}$  ( $k=0.67; 1$ ) температурные зависимости общей проводимости показаны на рис.24. Чувствительность проводимости к парам воды отражает факт появления протонных носителей тока, и ниже  $400^\circ\text{C}$  обе фазы проявляют 100% протонный перенос. Протонная составляющая проводимости показана на рис.24 и демонстрирует типичное поведение с характерным снижением при повышении температуры ( $T > 450^\circ\text{C}$ ), как результат уменьшения концентрации протонов.

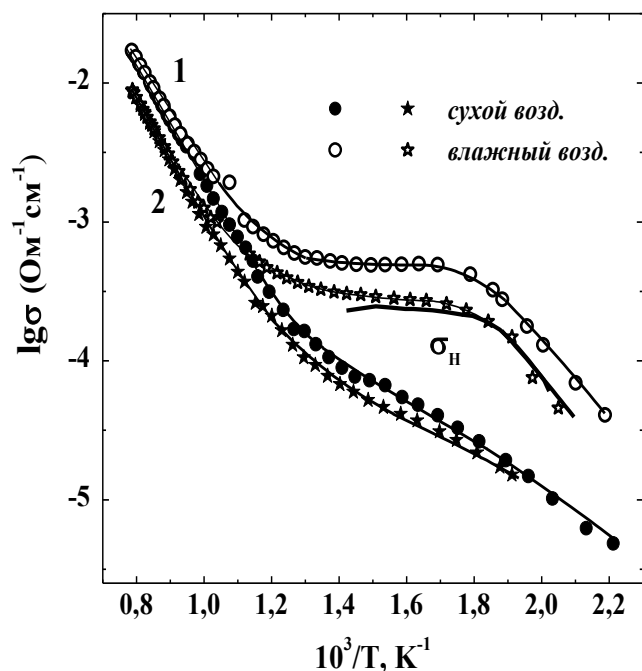


Рис.24. Политермы общей проводимости для  $Ba_3In_2ZrO_8$  (1) и  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$  (2), ( $pH_2O=3 \cdot 10^{-5}$  и  $2.3 \cdot 10^{-2}$  атм), и протонная проводимость  $\sigma_H$  для  $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$ .

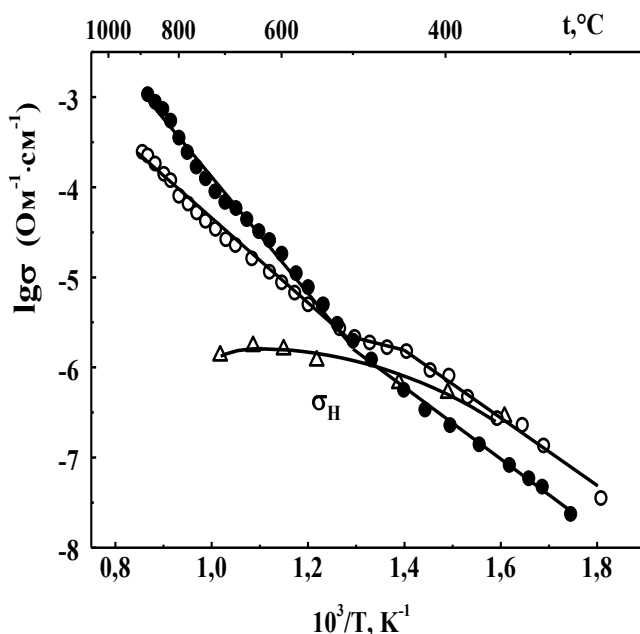


Рис.25. Политермы общей проводимости в сухом (●) и влажном (○) воздухе и протонной проводимости (Δ) для  $Ba_4Na_2W_2O_{11}$ .

Характер температурных зависимостей проводимостей вольфраматов  $Ba_4Na_2W_2O_{11}$  и  $Ba_4Ca_{2.5}W_{1.5}O_{11}$  отличается от фаз, описанных выше. Эффект влияния влажности (увеличение общей проводимости) начинает проявляться ниже  $500^\circ\text{C}$ , но при более высоких температурах электропроводность во влажном воздухе ниже, чем в сухом (рис.25). Поскольку растворение воды влияет на электронно-дырочное равновесие (ур.4), то присутствие некоторой доли дырочной проводимости (сухая атмосфера, рис.26, 27) и ее подавление в процессе взаимодействия образца с влажной атмосферой не позволяет наблюдать значимых изменений, как общей проводимости, так и массы в термогравиметрических экспериментах на воздухе. В области температур ниже  $400^\circ\text{C}$

при контакте с влагосодержащей атмосферой фазы проявляют доминирующий протонный перенос (рис.26).

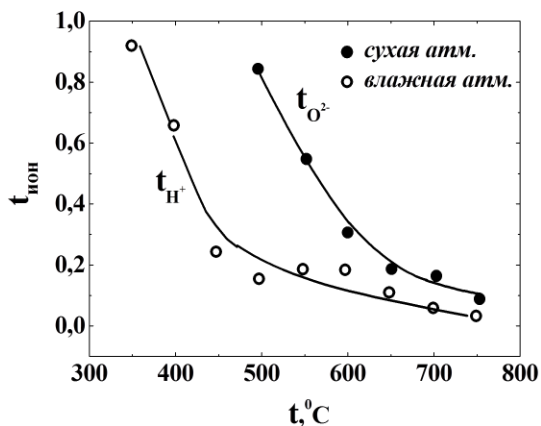


Рис.26. Температурные зависимости ионных чисел переноса для  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ .

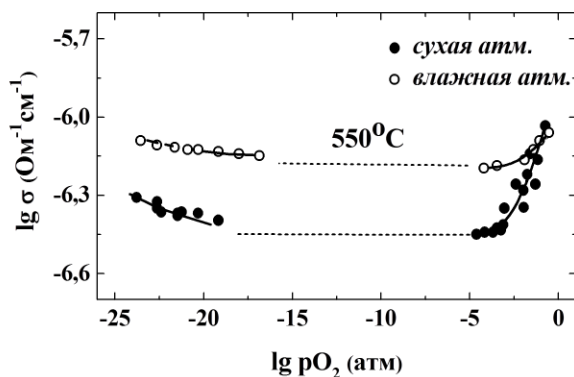


Рис.27. Зависимость проводимости  $\text{Ba}_4\text{Ca}_{2.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{11}$  от парциального давления кислорода (сухая атмосфера  $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-5}$  атм.; влажная атмосфера  $p_{\text{H}_2\text{O}}=0.021$  атм).

Исследованы электрические свойства фаз, относящихся к классу браунмиллерита (и ее производных), составов  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{GaRO}_5$  (R-Ho, Y, In). Все исследуемые фазы способны к обратимому внедрению воды из газовой фазы и

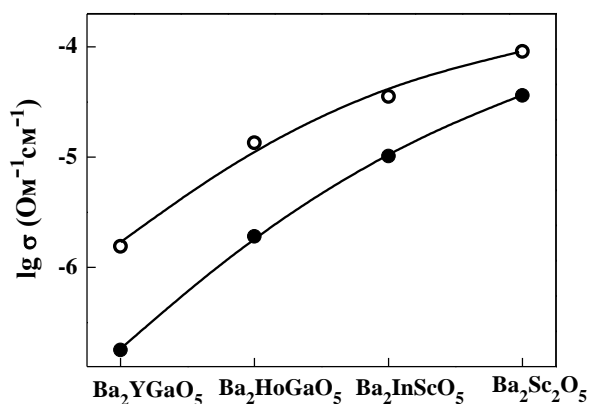


Рис.28. Изотермы общей проводимости при  $400^\circ\text{C}$  в атмосфере сухого (●) и влажного (○) воздуха.

проявлению высокотемпературного протонного транспорта. Наибольшие значения проводимости реализовались у соединений со статистическим расположением вакансий кислорода ( $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ ). Сравнение изотерм проводимости представлено на рис.28.

На основе полученных данных проведено сравнение величин протонной проводимости для изоструктурных фаз с одинаковой номинальной концентрацией вакансий кислорода и близкими предельными степенями гидратации. На рис.29 показаны температурные зависимости общей

проводимости в условиях влажной атмосферы, то есть, при  $T < 500^\circ\text{C}$  соответствуют протонной проводимости фаз. Как видно, наблюдается падение протонной проводимости с увеличением заряда  $d$ -элемента и уменьшением параметра решетки. Можно предположить, что подвижность протонов (при прочих равных условиях)

определяется энергией связи М-О. В ряду увеличения энергии связи М-О: Zr-O (312 кДж/моль), Nb-O (326 кДж/моль), Ta-O (346 кДж/моль), W-O (405 кДж/моль) [6] протонная проводимость уменьшается. Все вышесказанное позволяет утверждать, что миграция протона определяется подвижностью кислородной подрешетки. Так как перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода, то при движении протона в кристаллической решетке скорость переноса протона между двумя положениями равновесия зависит от легкости возбуждения колебаний кислорода О-М-О.

Для сравнения на рис.29 также показаны протонные проводимости для допированных цератов  $\text{BaCeO}_3$  (10 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SrCeO}_3$  (10 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), являющихся наиболее высокопроводящими высокотемпературными протонными проводниками среди перовскитов  $\text{ABO}_3$  [7]. Как видно, наиболее высокопроводящие фазы  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ ) и  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  могут рассматриваться как перспективные электролитические мембраны, пригодные для создания на их основе различных электрохимических устройств.

Коэффициенты химической диффузии воды  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  определены для  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  (рис.30). Сравнивая абсолютные значения коэффициентов химической диффузии воды в исследуемых фазах, видно, что увеличение  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  в ряду  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  –  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  –  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  коррелирует с увеличением протонной проводимости.

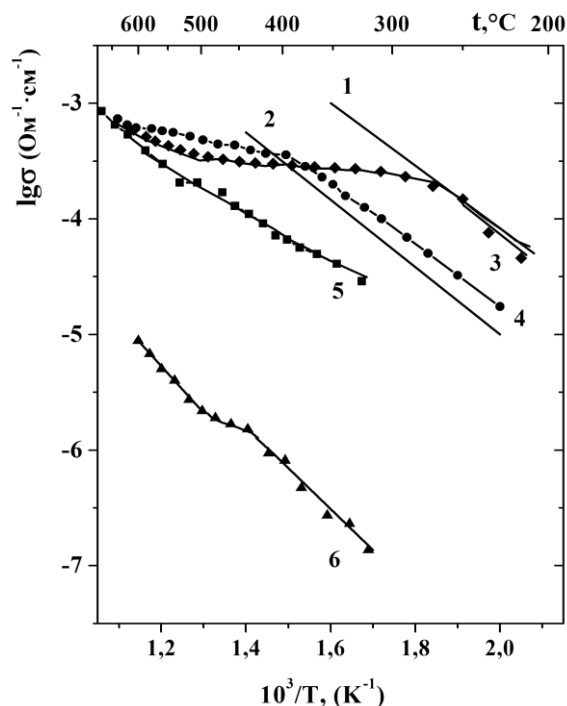


Рис.29. Температурные зависимости общих проводимостей для влажного воздуха: 1 –  $\text{BaCeO}_3$  (10 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [7]; 2 –  $\text{SrCeO}_3$  (10 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [7]; 3 –  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ; 4 –  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ; 5 –  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$ ; 6 –  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ .

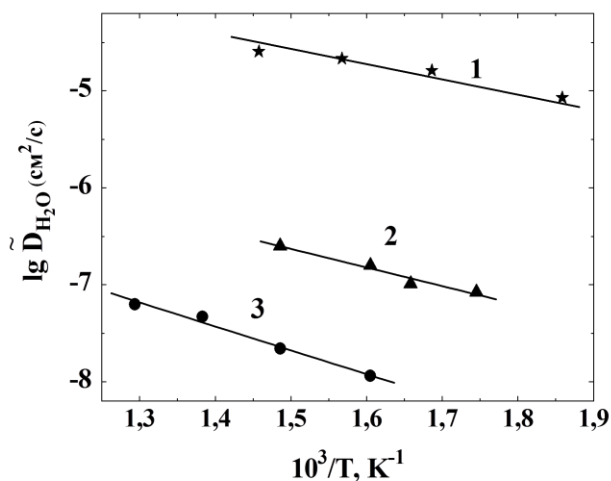


Рис.30. Температурные зависимости коэффициентов химической диффузии воды: 1 –  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot 0.35 \text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11} \cdot 0.35 \text{H}_2\text{O}$

Для фаз  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{1.08}\text{O}_{11.18}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ , проявляющих высокие значения протонной проводимости и значимые степени гидратации, проведен сопоставительный анализ концентрационных зависимостей подвижностей протонов. Данные представлены на рис.31, 32.

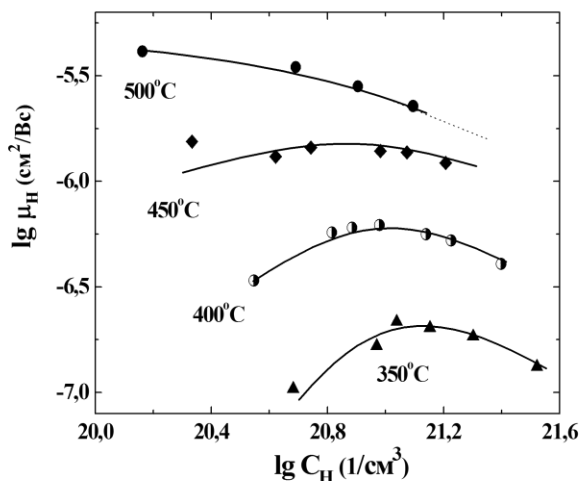


Рис.31. Концентрационные зависимости подвижности протонов в  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

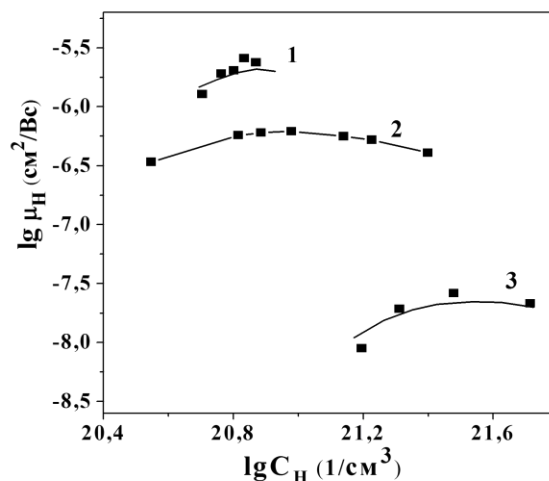


Рис.32. Концентрационные зависимости подвижности протонов в 1- $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  (415°C); 2- $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  (400°C); 3- $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{1.08}\text{O}_{11.18}$  (400°C)

Наличие максимума на концентрационных зависимостях подвижностей протонов объяснено взаимовлиянием кислородной и водородной подрешеток. Локализация протона на узлах кислорода приводит к изменению энергетических и динамических характеристик последнего, к поляризации кислорода и увеличению его подвижности. В результате, в области условно низких концентраций протонов (более низких температур), увеличение содержания протонов приводит к увеличению их подвижности, как результат увеличения подвижности кислородной подрешетки. С другой стороны, в области условно высоких концентраций протонов увеличение их содержания может привести к затруднению движения протонов по причине перекрывания диффузионных путей кислорода и протона.

Что касается сравнения подвижности протонов для данных фаз (рис.32), то можно видеть, что ее увеличение в ряду  $\text{Sr}_{5.92}\text{Ta}_{1.08}\text{O}_{11.18}$  –  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  –  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  коррелирует с увеличением протонной проводимости и отражает факт изменения энергии связи металл-кислород.

Проведены тестовые испытания керамики  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа и протонной мембраны в водородно-воздушном топливном элементе ТЭ.

Измерения проводимости выполнены в температурном интервале 125-400°C и  $p_{H_2O}=3.2 \cdot 10^{-5}$ - $2.5 \cdot 10^{-2}$  атм. С возрастанием парциального давления паров воды наблюдалось линейное повышение проводимости (рис.33). Образец показал стабильные, воспроизводимые характеристики (~2000 часов), высокую чувствительность, малые времена отклика (рис.34).

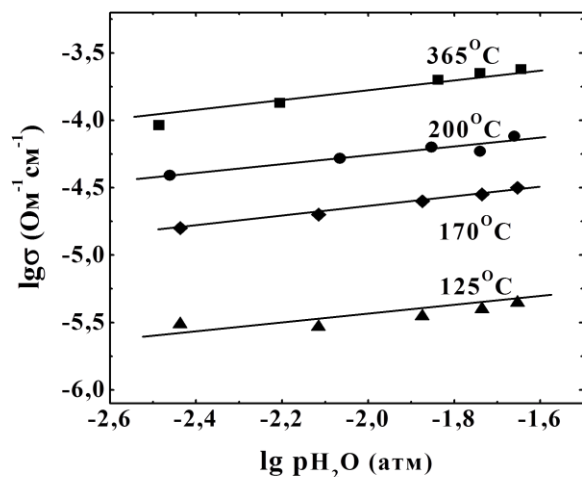


Рис.33. Зависимости проводимости  $Ba_3In_2ZrO_8$ , от парциального давления паров воды.

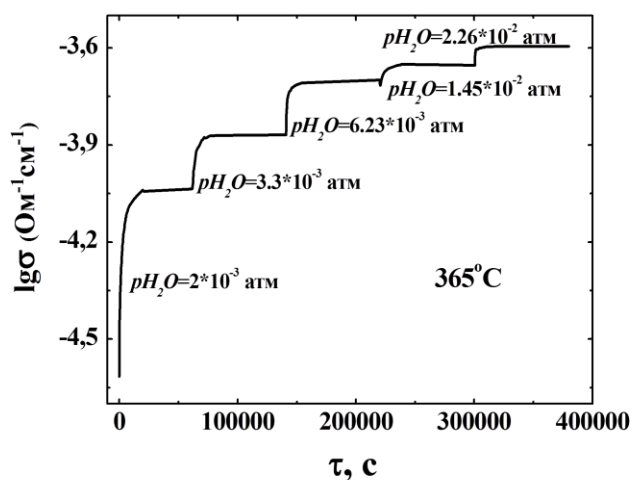


Рис.34. Релаксационные зависимости проводимости  $Ba_3In_2ZrO_8$ , полученные при повышении  $p_{H_2O}$ .

Пример вольт-амперной характеристики ТЭ на основе  $Ba_3In_2ZrO_8$  представлен на рис.35. Максимальное значение мощности при 500°C составило 10,4 мВт/см². Хотя в эксперименте получены невысокие электрохимические характеристики и небольшие величины удельной мощности, тем не менее, можно говорить о принципиальной возможности использования  $Ba_3In_2ZrO_8$  в качестве протон-проводящей мембраны. Полученные результаты демонстрируют химическую устойчивость фазы в восстановительных условиях, важным моментом также является стабильность электрохимических параметров.

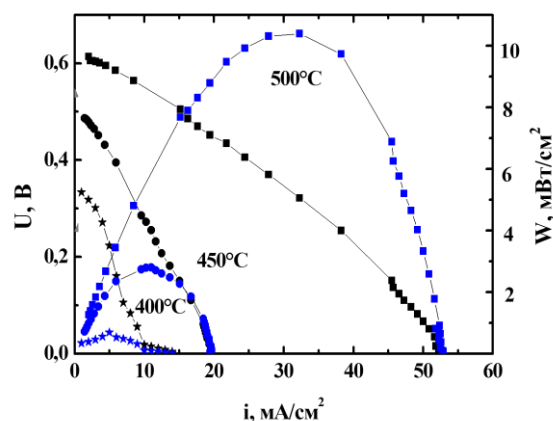


Рис.35. Вольт-амперные характеристики и удельная мощность модельного ТЭ  $Pt|Ba_3In_2ZrO_8|Pd$

**В седьмой главе** представлены результаты исследования структуры, транспортных и термических свойств фаз  $Sr_{5.8-z}Cu_zNb_{2.2}O_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ),  $(Sr,Ba)_2M_2Nb_2O_{11}$ , ( $M=Mn, Cu$ ).

Установлено, что составы, лежащие в области гомогенности твердого раствора  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ), обладают структурой двойного перовскита и при увеличении содержания меди параметр элементарной кубической ячейки монотонно уменьшался (от 8.294 до 8.270 Å). Исследование транспортных свойств твердого раствора  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ) проводили в атмосферах различной влажности при вариации температуры и  $p\text{O}_2$ . Увеличение концентрации меди приводит к уменьшению кислородно-ионной и протонной проводимостей (рис.36). Для всех составов из области гомогенности наблюдалась тенденция увеличения ионных чисел переноса с понижением температуры и концентрации меди (рис.37). Очевидно, эффекты снижения  $\sigma_{\text{O}^{2-}}$  и  $\sigma_{\text{H}^+}$  в ряду твердых растворов  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  коррелируют с уменьшением параметра решетки.

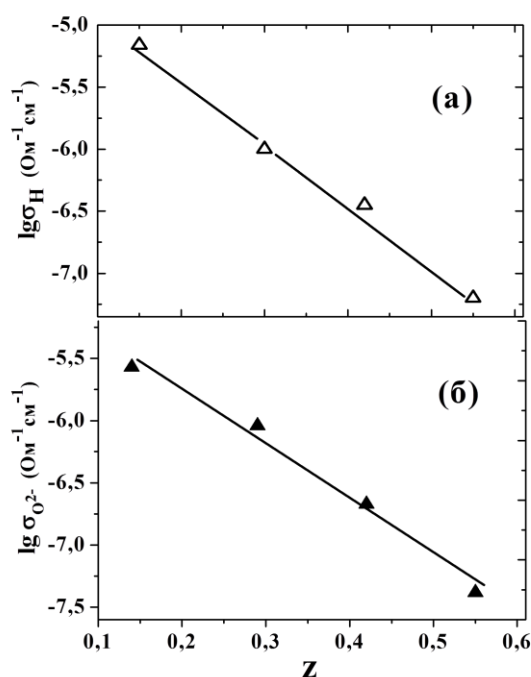


Рис.36. Концентрационные зависимости протонной (а) и кислородно-ионной (б) проводимостей  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $500^\circ\text{C}$ ).

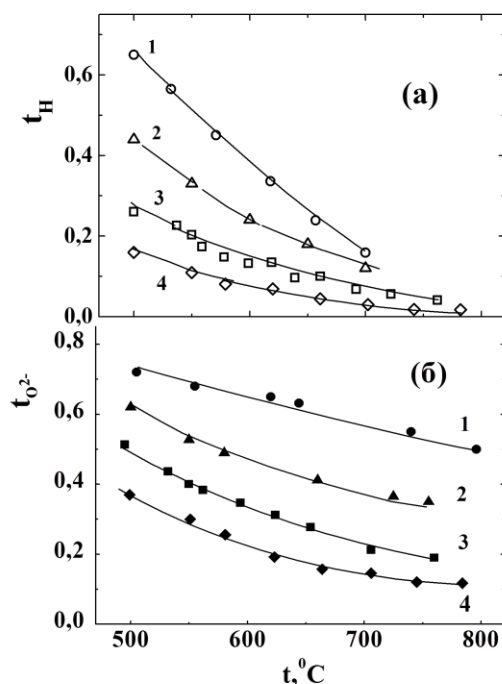


Рис.37. Температурные зависимости протонных (а) и кислородно-ионных (б) чисел переноса для  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$ : 1– $z=0.14$ ; 2– $z=0.29$ ; 3– $z=0.42$ ; 4– $z=0.55$ .

Результаты термогравиметрических исследований гидратированных образцов  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ) показали, что интенсивная потеря массы, обусловленная выходом воды из структуры, происходит при  $400^\circ\text{C}$  (рис.38), но с увеличением содержания меди увеличивались эффекты, связанные с набором массы в результате взаимодействия с кислородом. На рис.39 в качестве примера представлены данные термических исследований для состава  $\text{Sr}_{5.51}\text{Cu}_{0.29}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ . Очевидно, такое поведение



обусловлено наличием дырочных носителей (сухая атмосфера), поэтому процесс дегидратации фаз описывается суммарным процессом:



Выше 1200°C наблюдалась интенсивная потеря массы в результате выделения кислорода. Для всех исследуемых составов из области гомогенности твердого раствора  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  был получен аналогичный вид ТГ зависимостей.

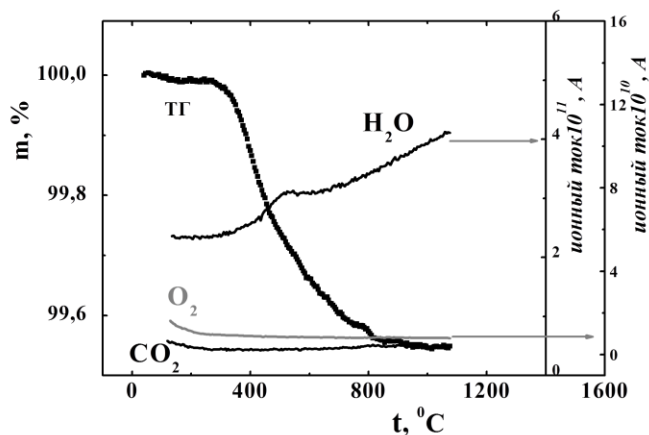


Рис.38. Кривая ТГ и масс-спектры выделения газов для гидратированного состава  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ .

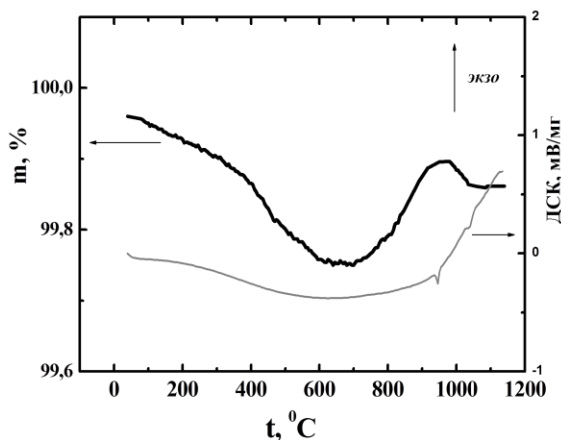


Рис.39. Кривые ТГ и ДСК для гидратированного состава  $\text{Sr}_{5.51}\text{Cu}_{0.29}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ .

На основе сравнения ИК – спектров гидратированных образцов одинаковой массы было установлено, что с увеличением концентрации меди уменьшалась интенсивность полосы  $\nu\text{OH}$ , как результат уменьшения количества поглощенной воды из газовой фазы.

Таким образом, исследуемые фазы  $\text{Sr}_{5.8-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  являются смешанными ионно-электронными проводниками, и при увеличении концентрации меди растет доля электронной проводимости. Фазы способны диссоциативно растворять воду из газовой фазы и проявлять протонную проводимость. С увеличением концентрации меди уменьшается величина протонной проводимости и степень гидратации.

Фазы с полным замещением щелочноземельной компоненты в В-подрешетке на 3d-элемент  $(\text{Sr}, \text{Ba})_4\text{Э}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{Э} = \text{Mn}, \text{Cu}$ ) характеризуются структурой простого перовскита ( $a \sim 4\text{\AA}$ ). Температурные зависимости общей проводимости исследованы 4-х контактным методом в сухой и влажной атмосферах (рис.40,41). Установлено, что проводимость данных фаз не чувствительна к присутствию паров воды в газовой фазе. Варьирование влажности не привело к изменениям величины сопряженной кислородно-ионной проводимости (рис.41). Поэтому можно предполагать отсутствие значимого вклада протонной проводимости.

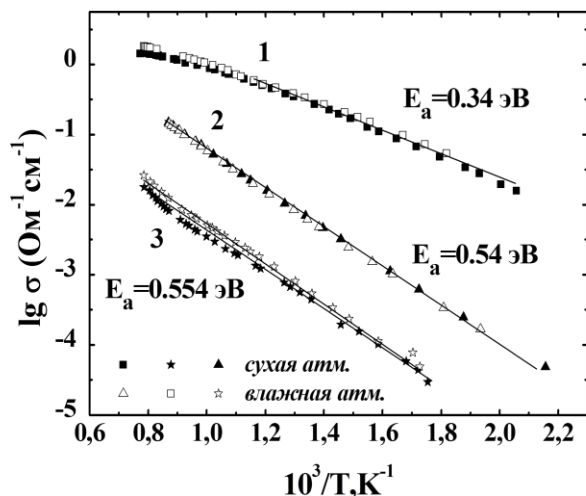


Рис.40. Температурные зависимости общей проводимости для образцов состава: 1 –  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , 2 –  $\text{Ba}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , 3 –  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  в атмосферах различной влажности.

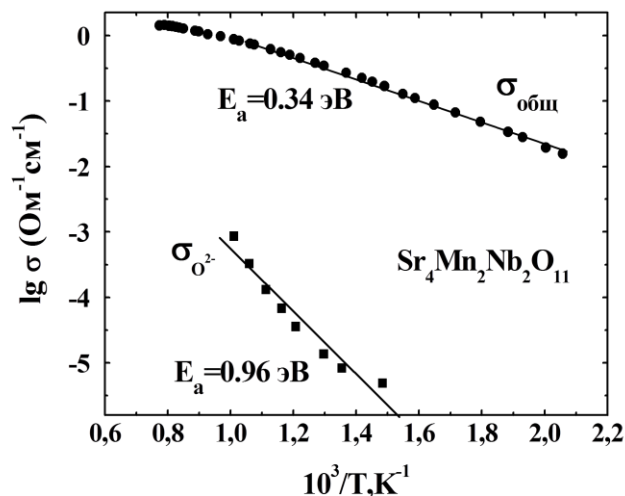


Рис.41. Температурные зависимости общей и кислородно-ионной проводимостей для  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

Расчет кислородно-ионных чисел переноса ( $t_{\text{O}^{2-}} < 10^{-3}$ ) позволил сделать вывод, что общая проводимость определяется доминирующим вкладом электронной составляющей, которая появляется за счет введения  $3d$ -элемента в В-подрешетку.

Для всех фаз термогравиметрические исследования и метод ИК – спектроскопии показали отсутствие кислородно-водородных групп в структуре сложных оксидов. Таким образом, введение в В-подрешетку элемента, способного к смене степени окисления, обеспечивает значимое повышение уровня электронной составляющей проводимости, но приводит к потере способности проявлять протонный транспорт. Величина кислородно-ионной проводимости остается на уровне, сопоставимом с ниобатами ЦЗМ.

Проведены исследования каталитической активности фаз  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  в реакции полного окисления метана. На рис.42 представлены

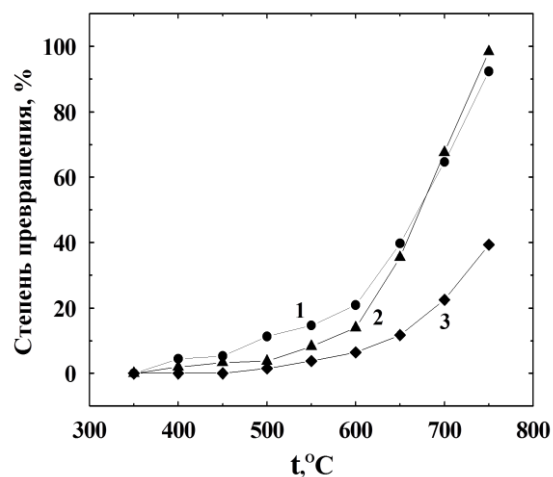


Рис.42. Зависимость степени превращения метана от температуры для образцов: 1 –  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ , 2 –  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$ , 3 –  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

зависимости степени превращения метана от температуры. Видно, что катализаторы начинают работать при температуре выше 400°C. Степень превращения метана при 750°C достигает 100%. В области температур до 600°C большей удельной активностью обладал образец  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе комплексного физико-химического анализа исследован новый класс высокотемпературных протонных электролитов на основе перовскитоподобных сложных оксидов со структурным разупорядочением кислородной подрешетки, доминирующий протонный транспорт в которых реализуется ниже 500°C. Выявлены основные закономерности формирования протонной проводимости и установлены факторы, ответственные за наличие значимого уровня электролитических свойств.

Установлено, что концентрация протонов задается степенью разупорядочения кислородной подрешетки сложного оксида (при данных  $T$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ) и зависит от кристаллохимических особенностей фаз. Сокращенное расстояние междететраэдрического пространства может быть препятствием для диссоциативного поглощения воды из газовой фазы.

Показано, что подвижность протонных носителей обусловлена взаимодействием кислородной и протонной подрешеток, а в ряду изоструктурных фаз определяется энергией связи М-О.

Разработан подход к описанию процессов гидратации на основе квазихимических представлений.

2. Синтезированы и аттестованы сложнооксидные фазы со структурами простого, двойного перовскита и браунмиллерита, для которых протонный транспорт обнаружен и описан впервые.
3. Определена структура гидратированных фаз на основе ниобатов и танталатов щелочноземельных металлов. Для ниобата бария-кальция состава  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  на основе рентгеновских и нейтронных исследований установлены положения протонов в структуре и рассчитаны длины связей О-Н, показана структурная неоднородность протонсодержащих групп.
4. На основе комплекса спектроскопических и термических методов подробно изучены процессы гидратации-дегидратации. Показано, что процессы диссоциативного растворения воды в матрице сложного оксида обратимы и, в зависимости от степени гидратации, могут сопровождаться дискретным изменением состава, что описано как

структурно-химическая трансформация с образованием гидроксо-фазы ( $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ).

5. Определены формы и количественные соотношения кислородно-водородных групп в гидратированных фазах. Показано, что атомы водорода локализуются на кислороде и образуют энергетически неоднородные гидроксо-группы с разными длинами О-Н связи и межпротонными расстояниями. Их кристаллографическая неэквивалентность проявляется в различной термической устойчивости. Количественные соотношения различных  $\text{OH}^-$ -групп определяются координационными предпочтениями катионов, стоящих в В-подрешетке и местоположением вакансий кислорода в исходной структуре сложного оксида.
6. Исследована кинетика взаимодействия  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  с парами воды. Показано, что процесс лимитируется внутрифазной диффузией компонентов  $\text{H}_2\text{O}$ . Определены коэффициенты химической диффузии воды  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  и установлена их зависимость от концентрации протонов в структуре сложного оксида, что является результатом увеличения подвижности в кислородной подрешетке. Анализ температурных зависимостей  $\tilde{D}_{\text{H}_2\text{O}}$  исследуемых фаз показал корреляцию с величиной протонной проводимости.
7. Изучение транспортных процессов проводилось при вариации температуры,  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ , что позволило выделить парциальные вклады проводимостей (кислородной, протонной, электронной), установить  $T$ - $p\text{O}_2$ ( $p\text{H}_2\text{O}$ ) области доминирования различных типов носителей и доказать природу протонной проводимости, как объемного свойства сложного оксида. В транспортных процессах миграционной формой является индивидуальный протон, энергия активации переноса которого составляет  $\sim 0.5\text{эВ}$ .

Показано, что в ряду изоструктурных фаз величина протонной проводимости растет с увеличением параметра решетки и, в общем случае, симбатно с величиной кислородной проводимости, что обусловлено изменением энергии связи металл-кислород.

Проведен анализ подвижности протонов в зависимости от их концентрации и энергии связи М-О.

Получены фазы с высокой протонной проводимостью  $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $y=0.27, 0.33$ ),  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$ , что в сочетании с исчезающе малым вкладом электронной проводимости и устойчивостью в восстановительной атмосфере позволяет рассматривать их как перспективные матрицы для электрохимических устройств.

Для фаз со структурой браунмиллерита, или производной от нее ( $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{InGaO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{YGaO}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{HoGaO}_5$ ), значимые величины протонной

проводимости не реализовались, но наибольший интерес могут представлять фазы со статистическим расположением вакансий кислорода ( $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{ScInO}_5$ ).

На основе комплексных исследований транспортных свойств смешанных (электронных) проводников  $\text{Sr}_{5.6-z}\text{Cu}_z\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  ( $0.14 \leq z \leq 0.55$ ),  $(\text{Ba}, \text{Sr})_4\text{M}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cu}$ ) показано, что увеличение концентрации  $3d$ -элемента приводит к потере способности проявлять протонный перенос.

8. Выявлены основные области применения изученных фаз.

Показана принципиальная возможность использования протонного проводника  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве электролитической мембраны водородно-воздушного топливного элемента.

Проведено тестирование керамики на основе  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  в качестве чувствительного элемента пароводяного сенсора резистивного типа.

Исследована каталитическая активность фаз  $\text{Sr}_4\text{Mn}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  и  $\text{Sr}_{5.66}\text{Cu}_{0.14}\text{Nb}_{2.20}\text{O}_{11.30}$  в реакции глубокого окисления метана.

### Список цитированной литературы

1. Reijers R., Haije W. Literature review on high temperature proton conducting materials// Energy research Centre of the Netherlands. 2008. ECN-E-08-091.
2. Glöckner R., Neiman A., Larring Y., Norby T. Protons in  $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1+x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$  perovskite // Solid State Ionics. 1999. V.125. P.369-376.
3. Zhang G.B., Smyth D.M. Protonic conduction in  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$  // Solid State Ionics. 1995. V.82. P.153-160.
4. Аржанников В.А. Кислородопроницаемость и электрохимические свойства твердых оксидных электролитов и электродных материалов. Дис.... канд. хим. наук. Свердловск. 1985. 127с.
5. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука. 1989. 208с.
6. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ. 1991. 168 с.
7. Kruer K.D. Proton-conducting oxides //Ann.Rev.Mat.Res. 2003.V.33. P.333-359.

### Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов:

1. Animitsa I., Neiman A., Sharafutdinov A., Nochrin S. Strontium tantalates with perovskite-related structure // Solid State Ionics. 2000. V.136-137. P.265-271.
2. Анимитца И.Е., Нейман А.Я., Шарафутдинов А.Р., Казакова М.Г. Высокотемпературное взаимодействие с водой и проводимость танталатов стронция с перовскитоподобной структурой. // Электрохимия. 2001. Т.37. № 3. С.305-312.

3. Animitsa I., Norby T., Marion S., Glockner R., Neiman A. Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure // *Solid State Ionics*. 2001. V.145/1-4. P.357-364.
4. Colomban Ph., Romain F., Neiman A., Animitsa I. Double perovskites with oxygen structural vacancies: Raman spectra, conductivity and water uptake.// *Solid State Ionics*. 2001. V.145/1-4. P.339-347.
5. Анимица И.Е., Титова С.Г., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Бронин Д.И., Исаева А.В. Фазовые переходы в нестехиометричных танталатах стронция со структурой криолита // *Кристаллография*. 2002. Т 47. №6. С.1077-1081.
6. Animitsa I., Neiman A., Titova S., Kochetova N., Sharafutdinov A., Timofeeva N., Colomban Ph. Phase relations during water incorporation in the oxygen and proton conductor  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  // *Solid State Ionics*. 2003. V.156. P.95-102.
7. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Meleh B., Sharafutdinov A. Proton and oxygen-ion conductivity of  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  // *Solid State Ionics*. 2003. V.162-163. P.63-71.
8. Animitsa I., Denisova T., Neiman A., Nepryahin A., Kochetova N., Zhuravlev N., Colomban Ph. States of  $\text{H}^+$ -containing species and proton migration forms in hydrated niobates and tantalates of alkaline-earth metals with a perovskite-related structure // *Solid State Ionics*. 2003. V.162-163. P.73-81.
9. Анимица И.Е., Нейман А.Я., Кочетова Н.А., Корона Д.В. Внутрифазная химическая диффузия воды в  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. №. 4. С. 361–369.
10. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Korona D., Sharafutdinov A. Chemical diffusion of water in the double perovskites  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  and  $\text{Sr}_6\text{Ta}_2\text{O}_{11}$  // *Solid State Ionics*. 2006. V.177. P.2363-2368.
11. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нохрин С.С., Догодаева Е.Н. Синтез и транспортные свойства перовскитоподобных фаз  $(\text{Sr},\text{Ba})_4\text{E}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11\pm\delta}$  ( $\text{E}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Cu}$ ) // *Электрохимия*. 2007. Т.43. №6. С.733-742 .
12. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Шайхлисламова А.Р. Электрические свойства и термогравиметрия браунмиллеритов на основе оксида бария // *Электрохимия*. 2007. Т.43. №6. С.743-748 .
13. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Синтез и свойства твердых растворов на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  // *Журнал физической химии*. 2009. Т.83. №2. С.269-274.
14. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Денисова Т.А., Журавлев Н.А., Бакланова И.В. Процессы гидратации и протонный транспорт в твердых растворах на основе  $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6$  // *Журнал физической химии*. 2009. №2. Т.83. С.262-268.
15. Анимица И.Е. Высокотемпературные протонные проводники со структурным разупорядочением кислородной подрешетки // *Электрохимия*. 2009. Т.45. №6. С.712-721.
16. Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Протонный транспорт в перовскитоподобном вольфрамате бария-натрия // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2010. №11 (91). С.43-47.
17. Догодаева Е.Н., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Изучение процесса интеркаляции воды и электрические свойства  $\text{Sr}_{5.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{2.2}\text{O}_{11.3}$  // *Альтернативная энергетика и экология*. 2010. №6 (86).С.43-47.



18. Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 2. С. 177-182.
19. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Нейман А.Я. Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Кислородно-ионная проводимость // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 2. С. 169-176.
20. Анимица И.Е., Догодаева Е.Н., Заболоцкая Е.В. Структура и электрические свойства кислород-дефицитного ниобата стронция-меди // Журнал неорганической химии. 2010. Т.55. №2. С.289-296.
21. Анимица И. Е., Догодаева Е. Н., Нохрин С. С, Косарева О. А., Нейман А. Я. Синтез, структура и электрические свойства кислород-дефицитных перовскитов  $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{ZrO}_8$  и  $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$  // Электрохимия. 2010. Т. 46. №7. С.785-791.
22. Animitsa I., Dogodaeva E., Tarasova N., Kosareva O., Neiman A. Oxygen-ion and proton transport in  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  // Solid State Ionics. 2011.V.185. P.1-5.

Глава в коллективной монографии:

23. Animitsa I. Double perovskites with structure-disordered oxygen sublattice as high-temperature proton conductors. In: Perovskites: Structure, Properties and Uses. Editor: Maxim Borowski. 2010 by Nova Science Publishers. Inc. New York. P.501-524.

Статьи в других изданиях:

24. Animitsa I. The high temperature proton conductors  $\text{Sr}_{6-2x}\text{Ta}_{2+2x}\text{O}_{11+3x}$  with perovskite-related structure // Materials for electrochemical energy conversion. Norway. 2000. P.47-50.
25. Кочетова Н.А., Догодаева Е.Н., Анимица И.Е., Нейман А.Я. Высокотемпературные протонные проводники на основе  $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$  // Сб. конкурсных работ «Водородные технологии для производства энергии». М. 2006. С.165-175.
26. Шайхлисламова А.Р., Кочетова Н.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Протонный транспорт в твердых растворах на основе  $\text{Ba}_2\text{CaWO}_6$  // Сб. конкурсных работ «Водородные технологии для производства энергии». М. 2006. С.285-290.
27. Догодаева Е.Н., Косарева О.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. Ионный транспорт в структурно-разупорядоченном перовските  $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$  // Журнал исследовательских публикаций «Диалоги о науке». 2010. №2. С.63-68.